Über Farbänderungen infolge von Salzbildung bei Oximidoketonen und verwandten Oximen. Molekulargrößen von Salzen in Phenol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Dr. med. Curt B. Hartung

aus **Schandau.**

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Beckmann.**

Leipzig, den 3. März 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Februar 1908 bis Juli 1909 im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch,

sage ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für das mir stets bewiesene Wohlwollen und das große Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte.

Inhaltsangabe.

Seite

I. Über Farbänderungen infolge von Salzbildung bei Oximidoketonen und verwandten Oximen 7

Allgemeiner Teil 9

Pantochrome Salze aus Oximidodiketohydrinden 9

Die festen Salze 9

Die Salzlösungen 12

a) Molekularzustand und Chromotropie 12

b) Einfluß von Hydrolyse, elektrolytischer Dissoziation und Temperatur 12

c) Einfluß der Kationen und Lösungsmittel 13

„Monochrome" Salze aus Äthylisatoxim 18

Die Farbdifferenzen von Salzen stereoisomerer Oxime 19

Ursachen der Farbe der Oximidoketone und der Farbänderungen bei Salzbildung 21

A. Der Einfluß ungesättigter Atomgruppen auf die Farbe der Säuren 21

B. Ursachen der Farbänderungen bei Salzbildung 24

Isomerie als Ursache der pantochromen Salzbildung 24

Einfluß von Restaffinitäten auf die Farbänderung bei Salzbildung 27

a) von Partialvalenzen der Oximidoketongruppe 27

b) von Partialvalenzen des übrigen negativen Atomkomplexes . 29

c) von Restaffinitäten des Lösungsmittels 34

d) von Nebenvalenzen am Metallatom 35

Experimenteller Teil 37

Oximidodiketohydrinden und seine Salze in fester Form 37

Allgemeine Vorbemerkungen zu den optischen Untersuchungen . . 53

Oximidodiketohydrinden und seine Salze in gelöstem Zustand. . . . 59

Äthylisatoxim und seine Salze 71

Die stereoisomeren Benzilmonoxime und ihre Salze 74

Die stereoisomeren Paranitrobenzaldoxime und ihre Salze 76

II. Molekulargrößen von Salzen in Phenol 83

Anhang: Kurventafeln 93

Über Farbänderungen infolge von Salzbildung bei Oximidoketonen und verwandten Oximen.

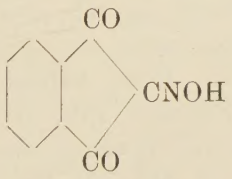
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535715_0049

Allgemeiner Teil.

Im Anschluß an die bekannten Arbeiten von Hantzsch und seinen Mitarbeitern über die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution wurden zunächst zwei ringförmige Oximidoketone, das Oximidodiketohydrinden und das Äthylisatoxim, eingehend chemisch und physikalisch untersucht. Einerseits sollte durch das Studium der „aromatischen Violursäure" in das Wesen der Pantochromie tiefer eingedrungen werden; andrerseits sollte die Ursache der Verschiedenheit der Salzbildung zwischen dem Äthylisatoxim mit seinen gelben, also monochromen Salzen und dem Oximidodiketohydrinden mit seinen pantochromen Salzen nach Möglichkeit aufgeklärt werden. Da sich ferner bei Gelegenheit der Molekulargewichtsbestimmungen der Salze des Oximidodiketohydrindens in Phenol ein interessanter Verlauf der Molekulardepressionskurve ergab, so wurde der Molekularzustand noch anderer Salze in Phenollösung kryoskopisch genauer untersucht, was im zweiten Teile dieser Arbeit mitgeteilt ist. Schließlich wurde die bisher noch nicht vollkommen geklärte Frage behandelt, ob stereoisomere Oximidoverbindungen als solche und in Form ihrer Salze optisch identisch sind, und zwar durch Untersuchung der beiden stereoisomeren Benzilmonoxime und der beiden Paranitrobenzaldoxime.

Pantochrome Salze aus Oximidodiketohydrinden:



Die festen Salze.

Das Oximidodiketohydrinden ist auf Anregung von A. Hantzsch bereits durch A. Barth[1]) bearbeitet worden. Danach sind die Säure

[1]) Dissertation, Würzburg 1901.

und die Ester gelb, die sauren Alkalisalze bräunlich-orangegelb bis braunrot, das neutrale Lithium-, Ammonium- und Natriumsalz rot, das wasserhaltige Rubidium- und Cäsiumsalz violett, das Silbersalz sowie das wasserfreie Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalz grün. Diese Befunde von Barth konnten im wesentlichen bestätigt werden; ergänzt wurden sie zunächst durch die Beobachtung, daß man je nach den Versuchsbedingungen das neutrale Natriumsalz in einer roten und einer grünen Form, das neutrale Silbersalz in einer grünen (labilen) und einer roten (stabilen) Form isolieren kann. Die Bildung der grünen Modifikation des Natriumsalzes wird durch Temperaturerhöhung wesentlich gefördert. Wasser, selbst Spuren, begünstigen beim Natriumsalz und ebenso beim Silbersalz das Entstehen der roten Form. Die beiden verschiedenfarbigen Formen des Natriumsalzes können ohne jede Gewichtsveränderung wechselseitig ineinander übergeführt werden. Weiterhin liefern die tiefgrünen Salze der stärksten Basen (Kalium-, Rubidium-, Cäsiumsalz) zwei chromoisomere Phenoladditionsprodukte, äußerst labile blaue und stabile rote. Die Salze der primären und sekundären Amine zeigen ebenfalls meist „Chromotropie“;[1]) sie können in roten und grünen oder in roten und blauen Formen isoliert werden, wobei die eine Form sich als labil, die andre als stabil erweist. Bestimmend auf das Auftreten der einen oder andern Form wirkt hier vor allem das Lösungsmittel. Die labile Form wird leichter unter dem Einfluß solcher Lösungsmittel erhalten, in denen das betreffende Salz weniger löslich ist, also bei rascher Fällung. So fällt z. B. das labile rote Dibenzylaminsalz rasch in Form von feinen Kristallen bei Zusatz von Dibenzylamin zur alkoholischen Lösung des Oximidodiketohydrinden nieder, während das stabile blaue Dibenzylaminsalz langsam aus einer Acetonlösung auskristallisiert. Längere Berührung mit etwas Aceton genügt, um die rote Form des Dibenzylaminsalzes ohne Gewichtsveränderung in die blaue Form überzuführen. Beim Aufbewahren des Dibenzylaminsalzes in geschlossenen Röhrchen tritt, wenn auch erst im Verlaufe einiger Wochen, scheinbar spontan eine Umlagerung der roten Form in die blaue ein; und zwar sieht man anfangs wie von einzelnen Infektionen ausgehende rundliche blaue Bezirke auftreten, die sich allmählich vergrößern, bis schließlich die ganze Masse des Salzes die blaue Farbe angenommen hat. Anscheinend wirken dabei Spuren von Lösungsmitteln als die Umlagerung befördernde Keime ein.

[1]) Vgl. Hantzsch, Berl. Ber. **42**, 971 (1909).

Einzelne zur Chromotropie neigende Salze (z. B. Dimethylaminsalz und Diäthylaminsalz) kristallisieren unter gewissen Bedingungen aus demselben Lösungsmittel (z. B. Alkohol) nebeneinander in beiden Formen aus.

Für die Oximidodiketohydrindenderivate ergibt sich folgende pantochrome Skala:

Gelb: Säure, Methyl- und Benzylester, Benzoylverbindung.

Gelborange: Pyridin-, Picolin-, Collidinsalz.

Bräunlichorange bis gelbbraunrot: Neutrales Calciumsalz, saures Lithium- und saures Natriumsalz.

Braunrot bis braun: Saures Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalz; saures Dipropylaminsalz; saure Salze der tertiären Amine.

Rot: Neutrales Zinksalz, Bleisalz, Lithiumsalz, Lithiumsalzhydrat, Natriumphenolsalz.

Rotviolett: Neutrales Strontiumsalz, Baryumsalz, Ammoniumsalz, Natriumsalzhydrat.

Violett: Rubidium- und Cäsiumsalzhydrat.

Blau: Piperidinsalz.

Grün (blaugrün): Pyridinsilbersalz, Chinolinsilbersalz, Picolinsilbersalz, Collidinsilbersalz, Piperidinsilbersalz; Doppelsalze der Pyridinbasen mit dem sauren Kalium-, Rubidium-, Cäsiumsalz; neutrales Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalz; Salze der quaternären Ammoniumbasen.

Chromotrope Salze:

Rot stabil, blau äußerst labil: Kalium-, Rubidium-, Cäsium-Phenolsalz.

Rot stabil, grün labil: Silbersalz, (Thalliumsalz).

Rotviolett stabil, blau labil: Dimethylaminsalz.

Rotviolett labil, blau stabil: Diäthylaminsalz, Dibenzylaminsalz.

Rotviolett labil, grün stabil: Methyl-, Äthyl-, Propylaminsalz.

Rotviolett labil, blaugrün stabil: Natriumsalz.

Die Farbe der Salze des Oximidodiketohydrinden weicht demnach mehr oder weniger, meist sogar bedeutend von der der freien Säure bez. ihrer Ester und Acylverbindungen ab. Bezeichnet man den Übergang von farblos über grünlichgelb, gelb, orange, rot, violett, blau nach grün (entsprechend der Wanderung der Absorptionsbande von ultraviolett nach rot zu) als fortschreitende „Farbvertiefung", den umgekehrten Vorgang als „Farberhöhung",[1]) so wächst die Farb-

[1]) Vgl. M. Schütze, Z. physik. Chem. **9**, 114 (1892).

vertiefung der Salze des Oximidodiketohydrindens im allgemeinen mit der Stärke der Base. Doch ist auch die Größe des Atomgewichts bez. die Größe des positiven Atomkomplexes von Einfluß.[1]) Sehr schwache Basen, wie Pyridin, Picolin, Collidin geben orangegelbe Salze; Basen wie Lithium, Ammonium, Strontium, Baryum rote bis rotviolette, die stärksten Basen (Kalium, Rubidium, Cäsium sowie die quaternären Ammoniumbasen) dunkelblaugrüne bis schwarzgrüne Salze. Die Addition von Atomkomplexen von mehr oder weniger ausgesprochen negativem Charakter wirkt farberhöhend (hypsochrom). Das Wasser erhöht die Farbe des grünen Rubidium- und Cäsiumsalzes bis Violett; das stärker negative Phenol bis Rot (die blauen Phenolate sind außerordentlich labil). Umgekehrt wirkt die Addition positiver Komplexe farbvertiefend (bathochrom). Das Silbersalz, dessen rote Form stabil ist, bildet mit Pyridin- und Chinolinbasen stabile grüne bez. blaugrüne Additionsprodukte. Die Komplexe Silberpyridin, Silberchinolin, Silberpicolin, Silbercollidin, Silberpiperidin verhalten sich hier den am stärksten positiven Metallen analog.

Die Salzlösungen des Oximidodiketohydrinden.

a) Molekularzustand und Chromotropie.

Die kryoskopische Untersuchung der roten Lösungen der Alkalisalze des Oximidodiketohydrinden in Phenol ebenso wie die ebullioskopische Untersuchung der grünen Lösungen des roten und des grünen Silbersalzes in Pyridin ergaben, daß die Salze in den genannten Lösungsmitteln stets in monomolekularem Zustand vorhanden sind.

Die Lösungen chromotroper Salze verhielten sich stets identisch.

b) Einfluß von Hydrolyse, elektrolytischer Dissoziation und Temperatur.

Um die Farbänderungen bei Salzbildung möglichst genau zu bestimmen, wurden drei Untersuchungsmethoden kombiniert: 1. Die Feststellung der Farbnuancen mit dem Auge bei Lösungen von bestimmter Konzentration und bestimmter Schichtdicke; 2. Die photographische Bestimmung der Absorptionsverhältnisse im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums; 3. die Messung

[1]) Vgl. Hantzsch, l. c. S. 973; vgl. auch Hantzsch und Isherwood, Berl. Ber. **42**, 989 (1909); Barth, l. c. S. 38, Robison, Dissertation, Leipzig 1909, S. 11.

der molekularen Extinktion in verschiedenen Gebieten des Spektrums. Letztere Methode vermag nicht selten die auf photographischem Wege gewonnenen Resultate zu ergänzen und in gewissen Grenzen zu kontrollieren. Auf diesem Wege gelang es, die hydrolytische Spaltung und ihre Zurückdrängung (durch stufenweise gesteigerten Zusatz der betreffenden Base) optisch zu verfolgen und auf diese Weise die Ursache der starken optischen Abweichungen festzustellen, die bei photographischen Aufnahmen von starkverdünnten Salzlösungen (auch in nicht wässrigen Lösungsmitteln) vielfach auftreten, wenn nicht ein genügend großer Überschuß der betreffenden Base zugesetzt wird. Mit Hilfe spektralphotometrischer Messungen wurde ferner zahlenmäßig nachgewiesen, daß sich in Salzlösungen durch Temperaturerhöhung das Absorptionsband nach rot zu verschiebt; daß ferner eine Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation durch Zugabe eines großen Überschusses an Kaliumionen zur wässerigen Kaliumsalzlösung keinen bemerkenswerten Einfluß auf die Lage und auf die Tiefe des Absorptionsbandes hat, die Absorption also hier vom Dissoziationsgrade unabhängig ist.

Einige der wesentlichsten Ergebnisse sind auf folgender Tabelle zusammengestellt: (s. nächste Seite).

Wie man sieht, äußert sich der Einfluß der Hydrolyse bei der wässrigen Kaliumsalzlösung des Oximidodiketohydrinden darin, daß die Absorptionsgrößen mit wachsender Verdünnung dem Säuretypus zustreben, indem die Molekularextinktion in gelb, grün und violett sich vermindert, in Blau dagegen zunimmt. In etwas stärker konzentrierten Lösungen, die kaum merklich hydrolysiert sind, sind die gemessenen Absorptionsgrößen vollkommen identisch, gleichviel ob ein großer oder gar kein Überschuß an Kaliumionen vorhanden ist. Die mit Temperaturerhöhung einhergehende Farbvertiefung macht sich in dem Anstieg der Molekularextinktion im Gebiet der gelben Quecksilberlinie (von etwa 50 auf etwa 58 bis 59) deutlich bemerkbar, ein Resultat, das durch eine größere Anzahl Kontrollversuche bestätigt wurde.

Noch auffallender als bei der wässrigen Kaliumsalzlösung ist die Farbvertiefung durch Temperaturerhöhung bei den alkoholischen Lösungen des Natrium- und Kaliumsalzes, und zwar bereits für das Auge deutlich erkennbar.

c) Einfluß der Kationen und Lösungsmittel.

Leider konnten die Alkalisalze wegen Schwerlöslichkeit in indifferenten Medien nicht verglichen werden. Doch wurden in dem

	Konzentration (c):	Molekular-Extinktion ϵ/c für die 4 Quecksilberlinien:													
		Gelbe Linie $1/\lambda = 1736$				Grüne Linie $1/\lambda = 1832$				Blaue Linie $1/\lambda = 2294$			Violette Linie $1/\lambda = 2475$		
		bei 20°			bei 60°	bei 20°			bei 60°	bei 20°			bei 20°		
		Ohne Überschuß von K	+ 20 Mol. KOH	+ 400 Mol KBr	Ohne Überschuß von K	Ohne Überschuß von K	+ 20 Mol. KOH	+ 400 Mol. KBr	Ohne Überschuß von K	Ohne Überschuß von K	+ 20 Mol KOH	+ 400 Mol. KBr	Ohne Überschuß von K	+ 20 Mol. KOH	+ 400 Mol. KBr
Oximidodiketo-hydrinden in Alkohol:	$^n/_{100}$	—	—	—	—	—	—	—	—	89,0	—	—	86,1	—	—
Kaliumsalz in Wasser:	$^n/_{100}$	49,9	—	49,5	58,7	76,6	—	76,6	79,4	37,3	—	36,2	—	—	—
	$^n/_{200}$	—	—	48,6	—	75,2	—	75,5	—	—	—	—	166	—	166
	$^n/_{1000}$	43,5	49,6	—	—	69,7	77,3	—	—	38,3	37,0	—	159	169	—
	$^n/_{5000}$	36,6	49,6	—	—	61,4	76,4	—	—	41,6	36,6	—	150	167	—

Dipropylaminsalz und dem Tetrapropylammonsalz zwei durch genügende Löslichkeit und optische Stabilität ausgezeichnete Salze gefunden.

Im allgemeinen ergab sich folgendes: Die Säure selbst zeigt (nach Tafel I, S. 93, am Schlusse der Arbeit) ein wenig ausgebildetes Band in dem Spektralgebiet $^1/_\lambda = 2200$ bis 2550; im übrigen aber, namentlich im Ultraviolett, (abgesehen von einer schwachen Andeutung eines Bandes zwischen 3800 bis 4100) allgemeine Absorption. Bei Salzbildung tritt im ultravioletten Spektralgebiet ein charakteristisches Band auf, dessen Maximum etwa zwischen 2950 und 3100 liegt. Zugleich wird die Absorptionskurve in der Richtung nach Rot zu verschoben; und insbesondere wandert das Säureband je nach der Stärke des einwirkenden Kations (d. h. je nach dem elektropositiven Charakter und je nach dem Molekulargewicht desselben) mehr oder weniger weit nach Rot zu. Während nun bei Einwirkung schwächerer Basen in indifferenten Lösungsmitteln die Selektivabsorption zwar verschoben, aber nicht oder nicht bedeutend vertieft wird, bewirken die stärksten Basen nicht bloß eine größere Verschiebung, sondern auch eine erhebliche Verstärkung der Selektivabsorption im sichtbaren Teil des Spektrums, und zugleich eine Vertiefung des Bandes im Ultraviolett (vgl. Tafel V, S. 97). Die Salzlösungen der stärksten Basen in indifferenten Lösungsmitteln repräsentieren demnach einen „Grenzzustand" der größtmöglichen optischen Verschiebung. Das Band ist bei demselben um etwa 900 Schwingungszahlen[1]) nach Rot verschoben. Diese Lösungen absorbieren hauptsächlich im roten Spektralgebiet und zeigen daher grüne Farbe.

Am markantesten machen sich die erwähnten Unterschiede in der Einwirkung starker und schwacher Basen in „indifferenten" Lösungsmitteln geltend. „Negative" Lösungsmittel, d. h. solche von mehr oder weniger sauerm Charakter, wie Phenol und Wasser, bis zu gewissem Grade auch die Alkohole und in engen Grenzen selbst Chloroform, vermindern den Einfluß starker Basen und nähern den Absorptionstypus mehr oder weniger der Säurekurve. „Positive" Lösungsmittel, d. h. solche, die in wässriger Lösung als Basen reagieren, drängen die Säurekurve nach Rot zu, verstärken also die elektropositive Wirkung schwächerer Basen.

Einen Überblick hierüber gewährt folgende Zusammenstellung:

[1]) Die Schwingungszahlen sind hier und im folgenden (ebenso wie auf den Kurventafeln) auf die Lichtgeschwindigkeit = 1 bezogen, also gleich dem reziproken Wert der Wellenlänge oder gleich $^1/_\lambda$.

Oximidodiketohydrinden	Konzentration $^n/_{100}$; Schicht 50 mm	
	Lage des Absorptionsbandes	Farbe der Lösung
	etwa bei $^1/_\lambda$ =	
Säure in Essigester	2198 bis etwa 2550	gelb
Rubidiumsalz in Phenolbenzol	1818 bis etwa 2150	rot
Kaliumsalz in Wasser	1739 bis 2083	rotviolett
Kaliumsalz in Methylalkohol	1653 bis 2020	violett
Tetrapropylammonsalz in Alkohol	1563 bis 1923	blau
„ in Amylalkohol	1555 bis 1852	blau
„ in Chloroform	1449 bis 1786	grün
„ in Aceton	ca. 1299 bis 1613	grün

Je nach der Wirksamkeit der den Oximidoketontypus verändernden Kräfte kann man beim Oximidodiketohydrinden eine optische „Spannungsreihe“ aufstellen, nämlich in folgender Weise:

Oximidodiketohydrinden	Farbe des Salzes in fester Form	Lösungsfarbe					
		in indifferenten Medien	in Phenol	in Wasser	in Alkohol	in Pyridin	in Piperidin
Säure	gelb	gelb	—	gelb	gelb	orange	rot in dicker, grün in dünner Schicht
Pyridin	orangegelb	—	—	—	—	orange	—
Lithium + x H_2O	rot	—	—	rot	—	—	—
Lithium	rot	—	—	rot	rot	—	—
K-, Rb-, Cs + x C_6H_5OH	rot stabil / blau labil	—	rot	—	—	—	—
Primäre und sekundäre Amine	rot oder blau bez. / rot oder grün	rot	—	rotviolett	violett	—	—
Natrium + x H_2O	rotviolett	—	—	rotviolett	—	—	—
Natrium	rotviolett (labil) / grün (stabil)	—	rot	rotviolett	blaurot	—	—
Rb-, Cs + x H_2O	violett	—	—	violett	—	—	—
Piperidin	blau	—	—	—	—	—	rot in dicker, grün in dünner Schicht
Silber + x Pyridin	grün	—	—	—	—	grün	—
Silber + x Piperidin	grün	—	—	—	—	—	grün
K-, Rb-, Cs	grün	—	rot	violett	blau	—	—
Quaternäre Ammoniumbasen	grün	grün	—	violett	blau	—	—

Die innigen Wechselbeziehungen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Salz äußern sich nicht bloß in diesen auffallenden Farbänderungen, sondern kommen auch in dem charakteristischen Verlauf der Molekulardepressionskurven der Alkalisalze in Phenol zum Ausdruck. Der Kurvenverlauf beweist, daß in stärker konzentrierten Lösungen eine zunehmende Addition des Lösungsmittels mit dem gelösten Salz, also im vorliegenden Falle eine Phenolatbildung, stattfindet (vgl. 2. Teil, S. 88—90).

Im allgemeinen entspricht die Farbe der Salzlösungen der Komplementärfarbe des Absorptionsbandes. In einzelnen Fällen jedoch, (bei den Salzen von Aminbasen in indifferenten Medien sowie bei alkoholischen Lösungen der sauren Salze) (vgl. Tafel V, S. 97 und Tafel VI, S. 98), bei denen die Selektivabsorption nicht so ausgeprägt ist, die Absorptionskurve vielmehr mehr oder weniger diagonal durch das Spektralgebiet der sichtbaren Strahlen hindurch verläuft, treten je nach der Ausdehnung des absorbierten Spektralgebietes Farben verschiedener Zusammensetzung auf. In größeren Schichtdicken absorbieren solche Lösungen alle Strahlen außer Rot bez. außer Rot und Gelb, zeigen also im ersteren Falle ein homogenes Rot, im letzteren Falle eine aus Rot und Gelb zusammengesetzte braunrote oder braune Mischfarbe. In mittleren Schichtdicken dagegen macht sich in gewissen Grenzen die Selektivabsorption bemerkbar; und je nach der Lage des Bandes ergibt sich eine Farbempfindung, die von der Farbe der dicken Schichten mehr oder weniger abweichen kann. Bei den Lösungen der Salze primärer und sekundärer Amine in indifferenten Mitteln wird diese Verschiedenfarbigkeit in verschiedenen Schichtdicken vom Auge nicht deutlich empfunden, weil hier das Band im Grün liegt und daher auch in mittleren Schichtdicken ein roter Farbeindruck zustande kommt. Bei der Piperidinlösung des Oximidodiketohydrinden dagegen liegt das Band im Gelb (vgl. Tafel VI, S. 98). Dies würde eine blaue Farbempfindung ergeben, wenn nicht infolge des schrägen Verlaufs der Absorptionskurven bei derselben Schichtdicke ein großer Teil der blauen und violetten Strahlen absorbiert würde, was für sich eine gelbe Farbe zur Folge haben müßte. Es resultiert daher eine grüne Mischfarbe. In ähnlicher Weise zeigt auch die methylalkoholische Lösung des sauren Cäsiumsalzes eine Verschiedenfarbig-

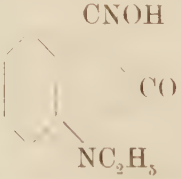
keit in verschiedenen Schichtdicken (in dickeren Schichten braunrot, in dünneren Schichten grünlich bis grünlichgelb) (vgl. Tafel VI, S. 98).

Die braunroten bis braunen Farbtöne bei Lösungen und ebenso auch bei festen Salzen des Oximidodiketohydrindens (vorwiegend bei den sauern Salzen) sind also Mischfarben, verursacht durch Absorption in verschiedenen Spektralgebieten (Grün, Blau, Violett) bei geringer Neigung zu Selektivabsorption.

Die grünen Farbtöne jedoch können zweierlei Natur sein, entweder Komplementärfarben, hervorgerufen durch Selektivabsorption in Rot (so bei den Lösungen des Tetrapropylammonsalzes in indifferenten Medien), oder aber kompliziertere Mischfarben, durch Absorption in Gelb, Blau und Violett veranlaßt. In letzterem Falle werden die grünen und die roten Strahlen durchgelassen, daher sieht man bei Lösungen dieser Art neben dem Grün mehr oder weniger deutlich rote Farbtöne auftreten.

Auch bei den festen Salzen begegnet man beiden Arten von Grün. Dem ersten Typus entsprechen die Salze der stärksten Basen, das grüne Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalz sowie die Salze der quaternären Ammoniumbasen. Diese Salze zeigen schöne satte grüne bis blaugrüne Farben. Zum zweiten Typus, dem Typus der grünen Mischfarben, gehört dagegen das grüne Silbersalz, ferner die grünen Salze der primären Amine. Das Grün dieser Salze ist keine so reine Farbe; es neigt mehr oder weniger nach Braun, kann daher auch als moosgrün oder olivgrün bezeichnet werden. Die Additionsprodukte des Silbersalzes mit Pyridinbasen gehören mehr zum ersten Typus, da ihre grüne Farbe (in Lösung und daher wohl auch in fester Form) hauptsächlich durch Selektivabsorption in Rot zustande kommt.

„Monochrome" Salze aus Äthylisatoxim:

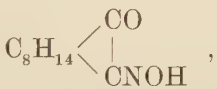


Obgleich das Äthylisatoxim als ringförmiges Oximidoketon dem Oximidodiketohydrinden nahe steht, verhält es sich doch bei Salzbildung von letzterem auffallend verschieden. Zwar ist die „Gleich-

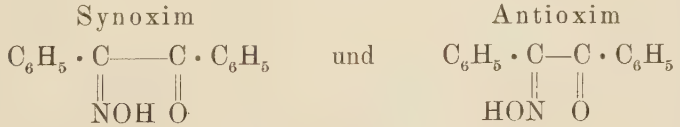
farbigkeit sämtlicher seiner Salze, auch des Silbersalzes, sowie der ursprünglichen Wasserstoffverbindung und ihres Benzylesters", die Barth[1]) feststellte, keine vollkommene; immerhin sind die Farbänderungen bei Salzbildung sowie die Farbdifferenzen der einzelnen Salze recht gering. Das freie Oxim ist grünstichig gelb; Natrium-, Kalium- und Rubidiumsalz sind dunkelgelb bis gelborange. Die Differenz der Schwingungszahlen zwischen der Absorptionsgrenze einer alkoholischen Kaliumsalzlösung und der alkoholischen Säurelösung ($^{n}/_{100}$; Schicht 100 mm) beträgt etwa 100. Außerdem tritt jedoch bei Salzbildung im Ultraviolett ausgesprochene Selektivabsorption auf, die beim freien Oxim nur schwach entwickelt ist. (Vgl. Tafel VII, S. 99).

Die Farbdifferenzen von Salzen stereoisomerer Oxime.

Nach Hartley und Dobbie[2]) geben die beiden einfachen stereoisomeren Benzaldoxime in ätherischer Lösung gleiche Absorptionskurven. Dagegen sind die beiden isomeren Isonitrosokampfer,



optisch nach Baly, Marsden und Stewart[3]) so stark verschieden, daß sie von letzteren nicht wie von Forster[4]) für stereoisomer, sondern für strukturisomer gehalten werden. Der optische Vergleich der beiden Benzilmonoxime



sowie der beiden Paranitrobenzaldoxime:

[1]) l. c., S. 69.

[2]) J. Lond. Chem. Soc. **77**, 509 (1900); vgl. auch Kanasirski, Dissertation, Leipzig 1908, S. 40.

[3]) J. Lond. Chem. Soc. **89**, 974—977 (1906).

[4]) J. Lond. Chem. Soc. **93**, 242 (1908).

ergab nun, daß die ätherischen Lösungen der freien Oxime höchstens sehr geringe, die alkoholischen Lösungen der Natriumsalze zwar keine bedeutenden, immerhin aber deutlich bemerkenswerte Unterschiede der Absorptionsverhältnisse zeigen. Dies war bereits mit bloßem Auge erkennbar, wurde aber außerdem exakter sowohl auf photographischem Wege (vgl. Tafel VIII, S. 100 und Tafel IX, S. 101) wie auch durch Messung der Molekularextinktion in dem fraglichen Spektralgebiet nachgewiesen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

		Konzentration $n/_{100}$; Schicht 100 mm		Molekularextinktion ε/c für die 4 Quecksilberlinien			
		Absorptionsgrenze	Farbe	gelbe Linie $1/\lambda = 1736$	grüne Linie $1/\lambda = 1832$	blaue Linie $1/\lambda = 2294$	violette Linie $1/\lambda = 2475$
Benzilmonoxim in Äther	Synoxim	2630	farblos	—	—	—	1,08
	Antioxim	2687	farblos	—	—	—	0,29
Benzilmonoxim in Alkohol + Natriumäthylat	Synoxim	2000	dunkelgelb	—	2,25	119	149
	Antioxim	2128	gelb	—	0,97	91,2	254
Paranitrobenzaldoxim in Äther	Synoxim	2471	farblos	—	—	—	23,1
	Antioxim	2455	farblos	—	—	—	25,2
Paranitrobenzaldoxim in Alkohol + Natriumäthylat	Synoxim	1835	orange	6,94	22,0	1756	5905
	Antioxim	1961	goldgelb	0,69	2,66	1864	6723

Beide Benzilmonoxime und beide Paranitrobenzaldoxime vertiefen demnach ihre Farbe bei der Salzbildung erheblich. Die Differenz der Absorptionsgrenzen zwischen Salzkurve und Säurekurve beträgt etwa 500 bis 650 Schwingungen. Die alkoholischen Salzlösungen der beiden Synoxime zeichnen sich, wenigstens in stärkeren Konzentrationen, durch etwas größere Farbvertiefung aus als die der Antioxime. Speziell das Syn-Benzilmonoximsalz absorbiert etwas stärker selektiv als das isomere Antisalz.

Ursachen der Farbe der Oximidoketone und der Farbänderungen bei Salzbildung.

A. Der Einfluß ungesättigter Atomgruppen auf die Farbe der Säure.

Bei der Beurteilung der Farbe der in Frage kommenden Stoffe muß zunächst die Farbe der Säure selbst berücksichtigt werden. Es existiert bekanntlich zwischen vielen farblosen und farbigen Stoffen kein grundsätzlicher Gegensatz. So unterscheiden sich alle farblosen Benzolderivate nur insofern von farbigen Stoffen, als sie sich in einem schnelleren Schwingungsrhythmus befinden, der zur Absorption von ultravioletten Lichtstrahlen von entsprechender Schwingungsperiode führt, während eine mäßige Dämpfung der Geschwindigkeit dieser Schwingungen, sei es durch Einführung bestimmter Atomgruppen, sei es durch Kondensation mehrerer Benzolringe, unter Umständen bereits genügt, den Eindruck der Farbe im Auge hervorzurufen.[1]) Hier ist also nur ein gradueller Unterschied zwischen farblos und farbig. Daß der Benzolring selbst oszilliert, ist bereits von Kekulé,[2]) weiterhin von Knoevenagel[3]) (unter Annahme eines beständigen Wechsels zwischen Doppelbindungen und einfachen Bindungen), ferner von Baly und Stewart[4]) vertreten worden.

Bei Ringsystemen, die einen noch ungesättigteren Charakter haben wie Benzol (z. B. bei dem dem Benzol isomeren Fulven, beim Pyrazolon-, Oxazolon-, Triazolonring), ist anzunehmen, daß sie noch leichter als Benzol zu einem reversiblen Bindungswechsel, verbunden mit intramolekularen Schwingungen, neigen werden; daß sie also in ihrem Ring einen vielleicht noch kräftigeren „Chromophor“[5]) als das Benzol besitzen.

Treten nun zu diesen mehr oder weniger ungesättigten Ringsystemen mit ihren cyklostatischen Chromophoren weiterhin ungesättigte Gruppen heran, so werden die streptostatischen Chromophore um so eher geeignet sein, das Schwingungssystem des Ringes und somit die Absorption zu ändern, je mehr sie imstande sind, einesteils mit dem Ringe, andernteils aber auch untereinander in Wechselbeziehung zu treten. Letzteres wird unter sonst gleichen Umständen

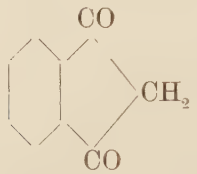
---

[1]) Vgl. Hartleys Abhandlung in Kaysers Spektroskopie.
[2]) Ann. Chem. **162,** 86 (1872).
[3]) Ann. Chem. **311,** 203 (1900); Berl. Ber. **36,** 2806 (1903).
[4]) J. Lond. Chem. Soc. **89,** 514 (1906).
[5]) Vgl. O. N. Witt, Berl. Ber. **9,** 522 (1876); **21,** 325 (1888).

am ehesten der Fall sein können, wenn sie sich in Nachbarstellung befinden.

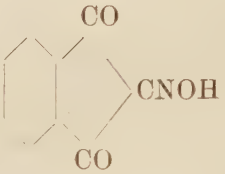
So reicht beim Hydrindenring das Hinzutreten zweier nicht benachbarter Carbonylgruppen noch nicht hin, um die Absorption bis in den sichtbaren Teil des Spektrums zu drängen. Das Diketohydrinden[1]) (Formel 1) und dessen Dibromsubstitutionsprodukt[1]) sind farblos; tritt aber an Stelle der gesättigten Gruppe $>CH_2$ die ungesättigte Gruppe $>C=N\cdot OH$ in Nachbarstellung zu den Carbonylgruppen, so erhält man das intensiv gelb gefärbte Oximidodiketohydrinden (2). In anologer Weise ist das Phenylmethylpyrazolon (3) farblos, dessen Oxim (4) dagegen gelb.[2])

1.



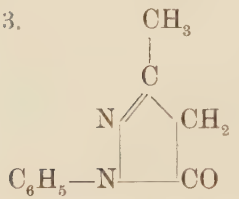
Diketohydrinden, farblos

2.



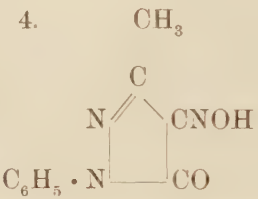
Oximidodiketohydrinden, gelb

3.



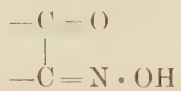
Phenylmethylpyrazolon, farblos

4.



Oximidophenylmethylpyrazolon, gelb.

Auch bei den Oximidooxazolonen[3]) und Oximidotriazolonen[4]) ist die mehr oder weniger intensivgelbe Farbe hauptsächlich auf die Kombination der für die Oximidoketone charakteristischen Atomgruppierung



mit einem ungesättigten Ringsystem (5 und 6) zurückzuführen.

---

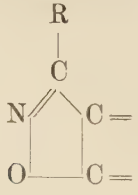
[1]) Vgl. W. Wislicenus, Ann. Chem. **246,** 352 und 354 (1888).

[2]) Vgl. Barth, l. c., S. 46.

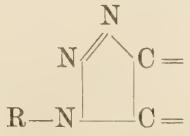
[3]) Vgl. Hantzsch, l. c., S. 969, Kemmerich, Dissertation Leipzig 1908, S. 21, Hantzsch und Kemmerich; Berl. Ber. **42,** 1008 (1909); Hantzsch und Heilbron, Berl. Ber. **43,** 68 (1910).

[4]) Vgl. Dimroth und Dienstbach, Berl. Ber. **41,** 455 (1908); Dimroth, Ann. Chem. **335,** 1, (1904); **338,** 143 (1905).

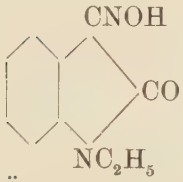
Beim Äthylisatoxim (7) wirkt ähnlich wie beim Oximidodiketohydrinden (2) ein durch einen Benzolring verstärkter Fünfring mit der Oximidoketongruppe zusammen bei der Erzeugung der gelben Farbe:

5. 

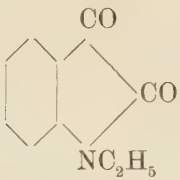
Oxazolonring

6. 

Triazolonring

7. 

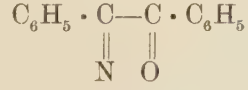
Äthylisatoxim, gelb

8. 

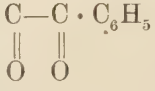
Äthylpseudoisatin, rot.

Die Benzilmonoxime (9) dagegen, bei denen die Oximidoketongruppe nicht direkt an einem Ring, sondern an einer diphenylierten Äthankette, also an einer (abgesehen von den angehängten Phenylgruppen) gesättigten Kette sich befindet, zeigen zwar nicht unerhebliche Absorption im Ultraviolett,[1]) sind aber doch noch farblos.

Daß das Benzil (10) gelb ist und auch das (rote) Äthylpseudoisatin (8) eine tiefere Farbe hat als das (gelbe) Äthylisatoxim, zeigt, daß benachbarte Carbonylgruppen infolge der bei ihnen besonders reichlich vorhandenen Restaffinitäten noch stärker chromophor wirken als die Oximidoketongruppe.

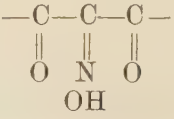
9. 

Benzilmonoxime, farblos.

10. 

Benzil, gelb.

Auffallend erscheint zunächst, daß die Violursäuren, die ebenso wie das Oximidodiketohydrinden die Atomgruppierung

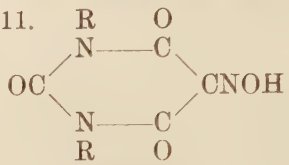


---

[1]) Absorptionsgrenze des Syn-Benzilmonoxims (äther. Lösung $^{n}/_{100}$; Schicht 100 mm) bei $^{1}/\lambda = 2630$.

und außerdem noch eine Carbonylgruppe besitzen, farblos sind. Selbst bei Substitution der beiden an den Stickstoffatomen befindlichen Wasserstoffatome durch die Phenylgruppe, rückt die Absorptionsgrenze der Violursäure nur ungefähr bis zur Grenze der sichtbaren Lichtstrahlen.[1])

11.



Violursäurering.

Daß der Ring der Violursäure (11) an sich (von der Salzbildung abgesehen) schwächer chromophore Eigenschaften entwickelt als die obengenannten Ringsysteme, ist auf den gesättigten Charakter dieses Ringes zurückzuführen, der Analogieen mit einem Hexamethylenring zeigt, in dem zwei Kohlenstoffatome durch zwei Stickstoffatome ersetzt sind.

Bei den Paranitrobenzaldoximen wirkt, wie aus einem Vergleich der Absorptionskurven der Benzaldoxime[2]) und der Paranitrobenzaldoxime hervorgeht, die Nitrogruppe bathochrom, die sich infolge ihres Reichtums an Residualaffinitäten durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnet. Die Paranitrobenzaldoxime zeigen zwar noch keine ausgesprochene Farbe, absorbieren aber bereits einen kleinen Teil der violetten Strahlen.[3])

B. Ursachen der Farbänderungen bei Salzbildung.

Isomerie als Ursache der pantochromen Salzbildung.

Es fragt sich nun, in welcher Weise die mit der Salzbildung verbundenen Farbänderungen bei den erwähnten Oximidoketonen zu erklären sind, ob sie lediglich als „auxochrome Wirkungen" auf rein physikalischer Grundlage zu bezeichnen sind, durch eine Belastung des Moleküls hervorgerufen, oder aber ob intramolekulare Umlagerungen dabei eine Rolle spielen. Daß die Substitution des

[1]) Nach Robison, l. c., S. 44, Absorptionsgrenze ($^n/_{100}$-Lösung; Schicht 100 mm) bei $^1/_\lambda$ = etwa 2560.

[2]) Vgl. Kanasirski, Dissertation, Leipzig 1908, S. 40; vgl. auch Hartley und Dobbie, l. c.

[3]) Absorptionsgrenze des Syn-Paranitrobenzaldoxims (äther. Lösung $^n/_{100}$; Schicht 100 mm) bei $^1/_\lambda$ = 2471.

Wasserstoffatoms durch schwerere Metallatome eine Verschiebung der Absorptionsbande nach Rot zu, also eine Dämpfung des intramolekularen Schwingungsrhythmus herbeiführen kann, ist in Fällen, bei denen eine chemische Umlagerung ausgeschlossen war, bisher nur ganz vereinzelt nachgewiesen worden.

Speziell bei den pantochromen Salzlösungen des Oximidodiketohydrinden sind es vor allem drei Tatsachen, die intramolekulare chemische Vorgänge, und seien sie auch noch so feiner Art, höchstwahrscheinlich machen:

1. Die ungewöhnlich starke Dämpfung der Oszillationen, wie sie in der maximalen Verschiebung des Absorptionsbandes um 900 Schwingungen (entsprechend einer Farbänderung von gelb über rot, violett, blau bis grün) zum Ausdruck gelangt;

2. Die durch Salzbildung bedingte entschiedene Änderung des Absorptionstypus, die sich hauptsächlich in dem Auftreten eines tiefen charakteristischen Bandes im Ultraviolett sowie in der Zunahme der Beständigkeit der Selektivabsorption im sichtbaren Teile des Spektrums bemerkbar macht;

3. Die bei Temperaturerhöhung eintretende Verschiebung des Absorptionsbandes, die bei der wässrigen Kaliumsalzlösung durch spektralphotometrische Messungen festgestellt wurde und die auch in gleichem Sinne, d. h. in der Richtung einer Farbvertiefung, bereits mit bloßem Auge bei der alkoholischen Lösung des Kalium- und Natriumsalzes konstatiert wird.

Letzteren Beobachtungen ist deshalb eine wesentliche Bedeutung zuzumessen, weil durch neue, noch nicht veröffentlichte Untersuchungen von K. Schaefer festgestellt wurde, daß das Absorptionsband bei chemisch unveränderlichen Atomkomplexen von Temperaturveränderungen unabhängig ist.

Polymerie ist, wie sich aus dem monomolekularen Zustand der kryoskopisch bez. ebullioskopisch untersuchten polychromen Salzlösungen ergibt, nicht die Ursache der auffallenden Farbdifferenzen dieser Salze in gelöster Form. Infolgedessen bleibt nur die Annahme einer Isomerisation übrig.

Auch in dem Verhalten der festen Salze des Oximidodiketohydrinden sprechen, abgesehen von der auch hier zu beobachtenden auffallend starken maximalen Farbvertiefung, noch verschiedene andere Beobachtungen zugunsten einer Isomerie, und zwar:

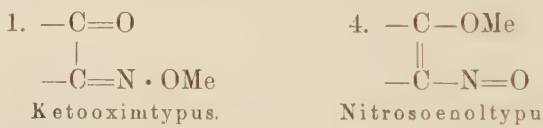
1. Die ausgesprochene Neigung einer größeren Anzahl von Salzen zur Chromotropie, d. h. zur Bildung zweier verschiedenfarbiger Modifikationen, deren Farbabweichungen in den meisten Fällen so bedeutend sind, daß sie auch nicht durch physikalische Einflüsse (Verschiedenheit der Korngröße, also Verschiedenheit der Schichtdicke, Abweichungen in der Kristallform usw.) erklärt werden könnten;

2. Der dirigierende Einfluß, den einesteils Lösungsmittel, andernteils (so beim Natriumsalz) Temperaturveränderungen auf das Entstehen der einen oder der andern festen Form haben, eine Erscheinung, die im Einklang steht mit der Erfahrungstatsache, daß der Gleichgewichtszustand zwischen zwei desmotropen bez. tautomeren Verbindungen gerade durch diese beiden Faktoren stark beeinflußt wird.[1])

3. Die Möglichkeit, dasselbe Salz (z. B. das Dimethylaminsalz und das Diäthylaminsalz) unter gewissen Bedingungen aus demselben Lösungsmittel in zwei Formen nebeneinander auskristallisieren zu lassen.

Letzterer Umstand ist deshalb nicht unwichtig, weil er gegen die Deutung der verschiedenfarbigen Salze als polymorphe Formen spricht.

Bei den Oximidoketonen ist nun nach A. Hantzsch[2]) in erster Linie die Möglichkeit des folgenden Bindungswechsels (nach Analogie einer Keto-Enoltautomerie gegeben (1 und 4):



Ketooximtypus. Nitrosoenoltypus.

Dem Ketooximtypus kommen im Sinne dieser Auffassung das freie Oximidodiketohydrinden sowie dessen orangegelben Salze am nächsten; dem Nitrosoenoltypus nähern sich die grünen Salze der stärksten Basen am meisten. Daß mit dem Auftreten der Nitrosoenolform eine starke Farbvertiefung einhergeht, steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Nitrosogruppe ein außerordentlich starker Chromophor ist.[3]) So pflegen die tertiären aliphatischen Nitrosokörper im monomolekularen Zustand blau, die

[1]) Vgl. Wislicenus, Ann. Chem. **291,** 179 (1896); Knorr, Ann. Chem. **293,** S. 83, 88, (1896); H. Stobbe, Ann. Chem. **326,** S. 359; **352,** S. 132 u. 147 (1907).

[2]) l. c., S. 985.

[3]) Vgl. Kauffmann, Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution. Sammlung Ahrens, Bd. IX, 1904, S. 16.

aromatischen tertiären Nitrosokörper im monomolekularen Zustand grün zu sein; und die Absorptionskurve des von Baly und Desch[1]) untersuchten Nitrosobenzols zeigt entschiedene Analogie mit dem Absorptionsspektrum der grünen Salzlösungen des Oximidodiketohydrinden.

Bei den farbigen Salzlösungen des Oximidodiketohydrindens, bei denen sich unmittelbar nach der Lösung eine charakteristische Lösungsfarbe einstellt, ist hiernach anzunehmen, daß sich sofort ein Gleichgewicht

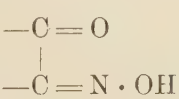
bildet. Man kann diese Salzlösungen daher als allelotrope Gemische[2]) bezeichnen (mit der Temperatur veränderliche Gemische zweier tautomerer Verbindungen, die sich wechselseitig ineinander umlagern).

Einfluß von Restaffinitäten auf die Farbänderungen bei Salzbildung.

a) Einfluß der Partialvalenzen der Oximidoketongruppe auf die Farbe der Salze.

Es ist nun zu ermitteln, in welcher Weise man sich die Konstitution der optisch zwischen den gelben und grünen oder zwischen den Ketooxim- und Nitrosoenolderivaten stehenden orangefarbenen und roten sowie der violetten und blauen Salze des Oximidodiketohydrinden im festen Zustande vorzustellen hat.

Die Oximidoketongruppe



kann man im Lichte der Thieleschen Theorie von den Partialvalenzen als ein „konjugiertes System zweier benachbarter Doppelbindungen“[3]) auffassen. (Formel 2a). Es sind demnach an dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe sowie an dem Stickstoffatom der Oximidogruppe Partialvalenzen anzunehmen, während es zwischen den beiden Kohlenstoffatomen zu einer (nicht ganz ausgeglichenen) „inaktiven Doppelbindung“ kommt.

---

[1]) J. Lond. Chem. Soc. **93,** S. 747 (1908).

[2]) Vgl. Knorr, Ann. Chem. **306,** S. 336 (1899).

[3]) Vgl. J. Thiele, Ann. Chem. **306,** 87 (1899).

Infolge dieser Restbeträge an Affinität oder frei verfügbarer Energie kann es zu einer Wechselbeziehung zwischen der Carbonylgruppe und der Oximidogruppe kommen und dadurch eine rhythmische Bewegung veranlaßt werden, die durch Absorption der Lichtstrahlen von gleicher Schwingungsperiode ein charakteristisches Spektrum hervorruft. Dieser Zustand eines dynamischen Gleichgewichts, den Baly und Stewart[1]) als Isorrhopesis bezeichneten, kann mit einem beständigen reversiblen Bindungswechsel verknüpft sein.

Die Bedingungen für das Entstehen eines solchen mit Bindungswechsel verknüpften Oszillationszustandes liegen an sich bereits beim freien Oximidoketon vor, und die oben erwähnte, zwar nicht bedeutende, immerhin aber bemerkenswerte bathochrome Wirkung, die die Oximidoketongruppe als solche entfaltet, bestätigt diese Auffassung. Tritt nun aber ein mehr oder minder positives oder ein mehr oder minder schweres Metallatom in Verbindung mit dieser ungesättigten Atomgruppierung, so wird das Gleichgewicht durch die hinzutretenden Kräfte (elektrische Kräfte oder Kräfte der Schwere) gestört und der Schwingungstypus, also auch die Absorption mehr oder weniger verändert, je nachdem der Atomkomplex, an dem sich die Oximidoketongruppe befindet, eine größere oder geringere Empfindlichkeit oder Verschiebbarkeit besitzt.

Unter Rücksichtnahme auf die hauptsächlich am Carbonylsauerstoff und am Stickstoffatom der Oximidogruppe zur Verfügung stehenden Restaffinitäten (Formel 2a) kann man den Zustand der dem Ketoximtypus näher stehenden (orangefarbenen und roten) Salze durch eine punktierte Verbindungslinie zwischen diesen beiden Atomen andeuten. (Formel 2b).

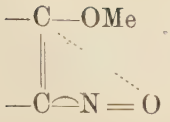
Auch der Nitrosoenoltypus entspricht einem konjugierten System (Formel 3a). Partialvalenzen sind hier am Sauerstoffatom der Nitrosogruppe und am Kohlenstoffatom der Gruppe

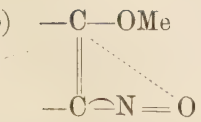
$$-\overset{\|}{C}-OMe$$

vorhanden. Eine punktierte Verbindung dieser Atome veranschaulicht den Zustand der dem Nitrosoenoltypus näher stehenden (violetten und blauen) Salze (Formel 3b).

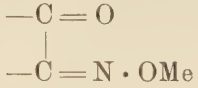
2a) $-C=O$ $\quad$ $-C=N\cdot OMe$ $\qquad$ 2b) $-C=O$ $\quad$ $-C=N\cdot OMe$

[1]) J. Lond. Chem. Soc. **89**, 498 (1906).

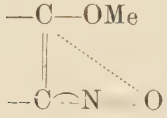
3a) 

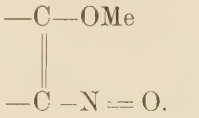
3b) 

Auf diese Weise gelangt man beim Oximidodiketohydrinden zu vier charakteristischen Zuständen, zwischen denen natürlich eine fortlaufende Reihe von Zwischenformen möglich ist.

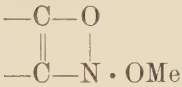
1) 

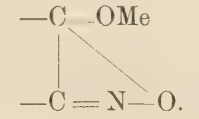
2)

3) 

4) 

Die Formeln 2 und 3 zeigen, daß man auch mit Hilfe der Thieleschen Theorie von den Partialvalenzen zu ähnlichen Formulierungen gelangt wie A. Hantzsch[1]) bei der Annahme von „chinoiden Oximidoketonsalzen“ oder „chinoiden Nitriten“ (Formel 5) und von „chinoiden Enolsalzen“ oder „chinoiden Carbonaten“ (Formel 6).

5) 

6) 

b) Einfluß der Partialvalenzen des übrigen negativen Atomkomplexes auf die Farbe der Salze.

Wie wir oben sahen, hat aber nicht bloß die Oximidoketongruppe einen Einfluß auf die Farbe, sondern auch der übrige Atomkomplex. Einesteils kann der Säurekomplex selbst mehr oder weniger farbig sein; andrerseits kann derselbe je nach dem Betrage seiner Restaffinitäten bald größere, bald geringere Reaktionsfähigkeit oder gewissermaßen „Reizbarkeit“ besitzen.

Daß die Farbe des Säurekomplexes sich zu der durch die Salzbildung veranlaßten Farbvertiefung addieren kann, geht aus einem Vergleich der Salze und Salzlösungen des Oximidodiketohydrinden mit denen der Diphenylviolursäure[2]) hervor.

---

[1]) Berl. Ber. **42**, 982 (1909); vgl. auch Kemmerich, Dissertation, Leipzig 1908, S. 19.

[2]) Vgl. Robison, l. c., S. 44.

	Konzentration $^{n}/_{100}$; Schicht 100 mm			
	Diphenylviolursäure		Oximidodiketo-hydrinden	
	Absorptionsgrenze	Farbe	Absorptionsgrenze	Farbe
Säure in indifferenter Lösung	ca. 2560	farblos	2174	gelb
Cäsium- bz. Tetrapropylammonsalz in Aceton	ca. 1510	blau	ca. 1235	tiefgrün
Differenz der Absorptionsgrenzen (Dämpfung)	1050		939	

Die maximale Dämpfung bei Salzbildung ist hiernach bei der Diphenylviolursäure eher noch größer als beim Oximidodiketohydrinden: bei letzterem ist aber bereits bei der freien Säure die Absorptionsgrenze um beinahe 400 Schwingungen nach Rot zu verschoben: und diese Differenz bleibt bei Salzbildung annähernd bestehen.

Außer dieser additiven Eigenschaft spielt aber die Reaktionsfähigkeit oder die Empfindlichkeit des Säurekomplexes gegen äußere Einwirkungen eine große Rolle.

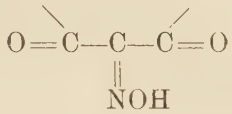
Eine Beziehung zwischen der Affinitätskonstanten der Säure und der Farbänderung bei Salzbildung ist nicht mit Sicherheit festzustellen. Das Oximidodiketohydrinden verhält sich bei Salzbildung im ganzen der Violursäure analog, obwohl ersteres ($k = 1{,}8 \cdot 10^{-6}$)[1]) eine etwa fünfzehnmal so schwache Säure ist als letztere ($k = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$). Andrerseits zeigen die Salze des Isonitrosophenylmethylpyrazolons, dessen Affinitätskonstante ($k = 2{,}4 \cdot 10^{-6}$)[2]) derjenigen des Oximidodiketohydrinden nahe steht, lange nicht so starke Farbvertiefung (Oxime gelb, Alkalisalze orange bis orangerot).

Auch die Ringständigkeit der Oximidoketongruppe kann nicht ohne weiteres für die Größe der Farbvertiefung verantwortlich gemacht werden. Denn beim Äthylisatoxim, das einen ähnlichen Doppelring besitzt wie das Oximidodiketohydrinden, ist die Farbvertiefung bei Salzbildung nur sehr gering, indem die Dämpfung bei Zusatz von Kaliumäthylat zu einer alkoholischen Lösung des Oxims ($^{n}_{100}$, Schicht 100 mm) kaum 100 Schwingungen beträgt. Der Benzolring als solcher, auch wenn er mit einem Fünfring einen Doppelring bildet, bedingt demnach noch nicht die starke Farbvertiefung bei Salzbildung.

[1]) Vgl. Barth, l. c., S. 23.

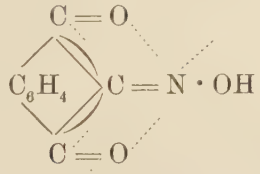
[2]) Vgl. Barth, l. c., S. 24 und 48.

Vergleichen wir die beiden Ringsysteme des Oximidodiketohydrinden und Äthylisatoxim, so ergibt sich, daß das erstere System (ebenso wie die Violursäuren) eine größere Anzahl angehängter (streptostatischer) ungesättigter, also reaktiver Gruppen enthält, woraus eine größere Menge verfügbarer Restaffinitäten resultiert. Im Sinne der Thieleschen Theorie repräsentiert die Gruppierung

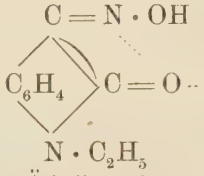


eine „gekreuzte Doppelbindung“; und es sind demnach an den beiden Sauerstoffatomen und dem Stickstoffatom ganze Partialvalenzen verfügbar, während die drei Kohlenstoffatome unter dem Einfluß von zwei inaktiven Doppelbindungen stehen, wobei jedoch an den beiden äußern Kohlenstoffatomen „halbe“ Partialvalenzen übrig bleiben. (Formel 1.)

Das für das Äthylisatoxim charakteristische Atomsystem (Formel 2) stellt dagegen nur ein einfaches konjugiertes System dar, bei dem in der Hauptsache nur die Wechselwirkung innerhalb der Oximidoketongruppe in Frage kommt, da nur am Carbonylsauerstoff und am Stickstoffatom der Oximidogruppe größere Beträge von Residualaffinität zur Verfügung stehen. Überdies ist durch die Einführung der Äthylgruppe an dem benachbarten Stickstoffatom der Fünfring noch stabiler geworden.

1) 

Oximidodiketohydrinden.[1])

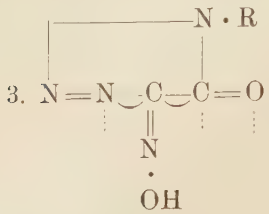
2) 

Äthylisatoxim.

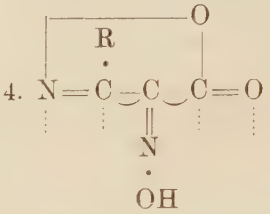
Betrachten wir vergleichsweise die Erscheinungen, die bei den Derivaten von einfachen (nicht kondensierten) Fünfringen auftreten, so wird auch hier durch die Nachbarschaft ungesättigter Atomgruppen die Farbe bei der Salzbildung mehr oder weniger vertieft, auch in dem Falle, daß diese Doppelbindungen sich im Ringsystem selbst befinden, beispielsweise beim Phenyloximidotriazolon,

[1]) Volle Partialvalenzen sind durch eine längere Reihe, halbe Partialvalenzen durch eine kürzere Reihe von Punkten zum Ausdruck gebracht. Ein Bogen von Atom zu Atom bedeutet inaktive Doppelbindung.

dessen Kaliumsalz nach Dimroth und Dienstbach[1]) grün ist, ferner beim Oximidophenyloxazolon (Cäsiumsalz blauviolett).[2]) Es liegen auch bei diesen Atomkomplexen gekreuzte Doppelbindungen vor. (Formel 3 und 4.)



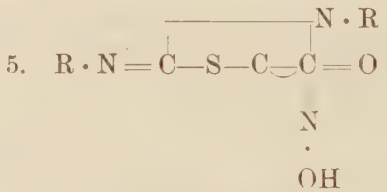
Oximidotriazolon.



Oximidooxazolon.

Es ist dabei nicht überraschend, daß die ungemein reaktive und daher stark chromophore Azogruppe des Triazolonringes eine noch stärkere Wirksamkeit entfaltet als die —C=N – Gruppe bei den Oxazolonabkömmlingen.

Beim Oximidothiohydantoin[3]) zeigt der Fünfring selbst einen gesättigten Charakter, und die streptostatische ungesättigte —C – N – Gruppe befindet sich in größerer Entfernung von der Oximidoketongruppe. (Formel 5.) Dementsprechend ist hier die Farbvertiefung keine sehr erhebliche. (Kaliumsalz gelb.)



Oximidothiohydantoin.

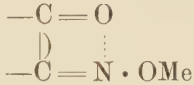
Je mehr Restaffinitäten also in der Nachbarschaft der Oximidoketongruppe ihre Wirksamkeit entfalten können, um so mehr vertieft sich die Farbe bei Salzbildung der Oximidoketone. Je größer der Betrag der Residualaffinitäten, desto mehr werden diese „auflockernd“ wirken, desto mehr einen Bindungswechsel, einen Übergang der Ketooximform in die Nitrosoenolform und umgekehrt begünstigen: desto mehr einen Vibrationszustand unterhalten, der zu Selektivabsorption führt.

[1]) l. c.

[2]) Vgl. Hantzsch und Kemmerich, l. c., S. 1008; vgl. auch Hantzsch und Heilbron, l. c., S. 70.

[3]) Vgl. Kemmerich, Dissertation, Leipzig 1908, S. 54 u. 55.

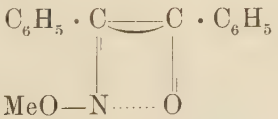
Im Sinne dieser Auffassung ist auch bei solchen Oximidoketonen, deren Salze eine geringere Farbvertiefung zeigen, z. B. beim Äthylisatoxim und den Benzilmonoximen, eine Wechselbeziehung zwischen Carbonyl- und Oximidogruppe in Form eines reversiblen Bindungswechsels anzunehmen. Nur ist hier infolge der geringeren intramolekularen Beweglichkeit oder geringeren intramolekularen Elastizität, um diesen Ausdruck zu gebrauchen, dieser chromophore Oszillationszustand weniger ausgeprägt und daher auch die Selektivabsorption im sichtbaren Teile des Spektrums von geringerer Beständigkeit. Man kann sich demnach den Zustand dieser Salze etwa durch den Typus 2



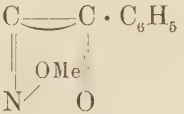
veranschaulichen.

Verallgemeinert man diese Betrachtungen, so kommt man zu dem Schluß, daß die durch ungesättigte Gruppen hervorgerufenen Farbwirkungen nicht lediglich auf physikalischen Veränderungen beruhen, sondern allgemein auf intramolekulare (gröbere oder feinere) mit periodischem Bindungswechsel verknüpfte reversible Umwandlungen zurückzuführen sind, durch welche intramolekulare Schwingungszustände, infolgedes Absorption und entsprechende Farbeindrücke hervorgerufen werden. Daher äußern auch die sogenannten chromophoren Gruppen eine ganz verschiedene Wirksamkeit, je nachdem sie mehr oder weniger mit andern ungesättigten Gruppen in Wechselbeziehung treten können.

Für die Salze der beiden stereoisomeren Benzilmonoxime ergeben sich auf Grund der obigen Anschauung die Formeln (Typus 2 und Typus 2a):

2. 

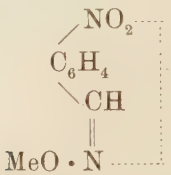
Antibenzilmonoximsalz

2a. 

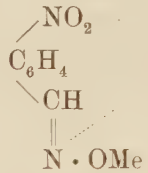
Synbenzilmonoximsalz.

Bei beiden Salzen findet zwischen dem Stickstoffatom einerseits und dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe andrerseits ein Austausch verfügbarer Energien statt, der aber infolge der verschiedenen Lage der Gruppe · OMe zum Stickstoffatom graduell etwas verschieden sein kann. Dem entspricht, daß in beiden Fällen bei Salzbildung nicht unerhebliche Farbvertiefung und in gewissen Grenzen erhöhte Neigung zu Selektivabsorption auftritt, daß aber die Lösungen der stereoisomeren Salze optisch zwar sehr ähnlich, aber nicht identisch sind.

Bei den beiden stereoisomeren Paranitrobenzaldoximen werden die intramolekularen Veränderungen durch die äußerst reaktive Nitrogruppe beeinflußt. Es ist anzunehmen, daß hier vor allem die an den beiden Sauerstoffatomen der Nitrogruppe einerseits, an dem Stickstoffatom der Oximidogruppe andrerseits wirksamen Restaffinitäten in Wechselbeziehung zu einander treten, etwa im Sinne der Formulierung nach Hantzsch und Kanasirski:[1])



Antioximsalz



Synoximsalz.

Sind die Wechselbeziehungen zwischen den Atomen der Nitrogruppe und der Gruppe · HC = N · OMe an sich auch noch komplizierter, so deutet doch diese einfache Darstellung an, daß bei beiden Salzen ein farbvertiefender Oszillationszustand auftritt, der in engeren Grenzen durch die verschiedene Stellung der Gruppe = N · OMe im Raum beeinflußt wird.

c) Einfluß der Restaffinitäten des Lösungsmittels auf die Farbe der Salze.

Daß das Lösungsmittel einen so bedeutenden Einfluß auf die Farbe der Salzlösungen hat, kann nicht bloß auf der die Enolisierung bezw. Ketisierung beeinflussenden „dissoziierenden Kraft“[2]) des lösenden Mediums beruhen. Denn bei der wässrigen Kaliumsalzlösung des Oximidodiketohydrinden ist eine Abhängigkeit zwischen Farbe und elektrolytischer Dissoziation überhaupt nicht nachweisbar. Dagegen müssen die Wechselbeziehungen zwischen den Restaffinitäten des Lösungsmittels und denjenigen der ungesättigten Atomkomplexe der Oximidoketone einen bestimmenden Einfluß auf die Farbe haben. Das Lösungsmittel greift je nach dem Betrage der verfügbaren Restaffinitäten mehr oder weniger in das Kräftesystem der Residualaffinitäten des farbigen Moleküls ein und bewirkt daher eine größere oder geringere Farbänderung. Daß in der Tat eine Bindung des Lösungsmittels stattfindet, geht nicht bloß aus der Existenz von festen Additionsprodukten mit dem Lösungsmittel (mit Wasser, Phenol, Pyridinbasen) hervor, sondern auch aus dem

[1]) Vgl. Kanasirski, Dissertation 1908, S. 20; vgl. auch Hantzsch, Berl. Ber. **40**, 1538 (1907).

[2]) Vgl. Knorr, Ann. Chem. **293**, S. 83 (1896).

Verlauf der Molekulardepressionskurven des Oximidodiketohydrinden-, Rubidium- (und Kalium-)Salzes, der eine mit zunehmender Konzentration wachsende Phenolatbildung erkennen läßt (vgl. S. 88—90).

d) Einfluß der Nebenvalenzen von Metallen auf die Farbe der Salze.

Bei den bisherigen Formulierungen (auf Grund der Thieleschen Theorie) kommt ausschließlich die Wirksamkeit der an Doppelbindungen innerhalb des negativen Atomkomplexes haftenden Residualaffinitäten zum Ausdruck. Der negative Komplex ist im Sinne dieser Auffassung infolge seines ungesättigten Charakters gegen äußere Einwirkungen so empfindlich, daß der Eintritt eines Metallatoms genügt, den mit Bindungswechsel verknüpften Schwingungszustand des Moleküls und somit die Farbe wesentlich zu alterieren, und zwar mehr oder weniger je nach der stärker oder geringer positiven Natur und je nach der größeren oder geringeren Schwere des Metalls. Nach den Anschauungen von A. Werner[1]) ist jedoch die Betätigung von Nebenvalenzen nicht auf Doppelbindungen beschränkt; vielmehr bleiben auch bei solchen Verbindungen, welche die Strukturchemie als gesättigte anspricht, noch Komponenten der Affinität an einzelnen Atomen, insbesondere auch an Metallatomen übrig. So sieht Werner[2]) das Synbenzilmonoximsalz (α-Oximsalz) als inneres Metallkomplexsalz an (Formel II), während er beim Antibenzilmonoximsalz (γ-Monoximsalz) einen Ringschluß für ausgeschlossen hält (Formel I):

I) $C_6H_5 \cdot C$ — $C \cdot C_6H_5$
$MeO \cdot N$ O
Antioximsalz

II) $C_6H_5 \cdot C$ — $C \cdot C_6H_5$
N O
$O-Me$
Synoximsalz (nach Werner).

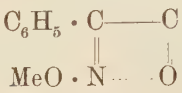
Nach dieser Formulierung von Werner wäre für das Salz des Antioxims ein viel geringeres Abweichen vom Oximtypus zu erwarten als für das Synoximsalz. Obwohl nun aber nach Werner das Antioxim im Gegensatz zum Synoxim nicht beizenziehend wirkt, so tritt doch auch bei der Salzbildung des Antioxims eine so starke Farbvertiefung auf (Dämpfung um über 500 Schwingungen), und der optische Unterschied zwischen den beiden stereoisomeren Salzen ist so unbedeutend, daß die Wernersche

[1]) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie, Braunschweig 1909, S. 42 u. S. 239; vgl. auch Berl. Ber. **39**, 1278 (1906).

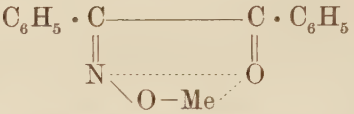
[2]) Berl. Ber. **41**, 1068 (1908).

Formulierung in diesem Falle kein vollkommenes Bild der wirksamen Valenzbeträge gibt.

Am ehesten vermag eine Kombination der obigen Formulierung im Sinne der Thieleschen Theorie (vgl. ob. S. 28 u. 33) und der Wernerschen Formulierung das verwickelte System der Valenzen zu veranschaulichen, etwa in folgender Weise (Formel 2 und 2b):

2) 

Antibenzilmonoximsalz

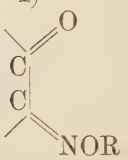
2b) 

Synbenzilmonoximsalz.

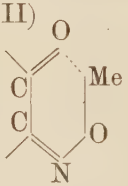
Auch A. Hantzsch[1]) faßt die farbigen Salze der Violursäure und der verwandten Oximidoketone neuerdings als innere Metallkomplexsalze auf unter Annahme von Nebenvalenzbindung zwischen dem Metallatom und dem Oximsauerstoff bez. dem Carbonylsauerstoff. Hantzsch formuliert demnach:

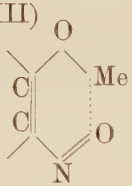
Oximidoketonderivate: Nitrosoenolderivate:

echte: konstitutiv veränderte: echte:

I) 

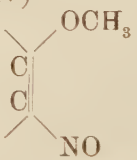
Ester, freie Wasserstoffverbindungen.

II) 

III) 

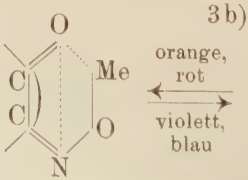
orange ← rote → violette

Gelbe valenzisomere Chromosalze. Blaue

IV) 

Echte Nitrosoester, unbekannt.

Auch hier handelt es sich genau genommen um ein komplizierteres System von verfügbaren Valenzbeträgen, die wiederum durch eine Kombination der Formulierung auf Grund der Thieleschen Theorie und der Formulierung nach Werner und Hantzsch ausgedrückt werden können (Formel 2b und 3b):

2b) 

orange, rot ⟷ violett, blau

Valenzisomere Chromosalze des Oximidodiketohydrinden.

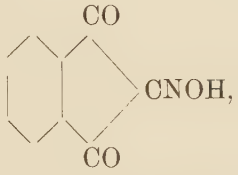
[1]) Berl. Ber. **41**, 1068 (1908); Berl. Ber. **43**, 90 (1910).

Experimenteller Teil.

Oximidodiketohydrinden und seine Salze in fester Form.

Oximidodiketohydrinden wurde aus Natriumdiketohydrindencarbonsäureester[1]) nach dem von Barth[2]) angegebenen Verfahren durch wiederholtes Umkristallisieren aus Eisessig rein erhalten. Sicherer gelangt man zu einem vollkommen reinen Präparat durch Überführung des Rohproduktes in das Kaliumsalz (in alkoholischer Lösung mittels Kaliumäthylat), Reinigung des Kaliumsalzes (durch Ausfällen mittels Alkohol aus konz. wässriger Lösung), Regenerieren des Oxims mittels verd. Säure.

Das Oximidodiketohydrinden,



kristallisiert aus Eisessig in Form glänzender gelber Blättchen (flacher, meist viereckiger, oft rhombischer Tafeln). Schmelzpunkt 203°. In Wasser löst es sich sehr wenig, leichter in Essigester und in Alkohol (mit gelber Farbe).

Neutrale Alkalisalze.

Die neutralen Alkalisalze sind zum großen Teil (abgesehen von dem grünen Natriumsalz) bereits von Barth[2]) dargestellt und analysiert worden. Es mögen daher nur einige Bemerkungen über dieselben, insbesondere über das Verhalten der beiden Natriumsalze, folgen.

A. Die wasserfreien Alkalisalze $C_9H_4NO_3Me$

werden am besten aus heißer konz. alkoholischer Lösung der Säure durch mäßigen Überschuß von alkoholischen Lösungen der Alkalihydrate oder von Alkaliäthylat gefällt.

---

[1]) W. Wislicenus, Berl. Ber. **20**, 593 (1887).

[2]) Barth, Dissertation, Würzburg 1901, S. 60.

Wasserfreies Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalz.

Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalz, in Alkohol schwer löslich, fallen bei der ebenerwähnten Darstellungsweise sofort aus als feinkörnige blaugrüne Niederschläge. Beim Kristallisieren aus Methylalkohol oder Ausfällen durch Alkohol aus konz. wässriger Lösung erhält man schöne Kristalle von intensiv dunkelgrüner Farbe. Die Farbe des Cäsiumsalzes scheint etwas tiefer zu sein (schwarzgrün) als die des Kaliumsalzes (mehr blaugrün); doch sind die Farbunterschiede der drei Salze nur wenig markant. Bei sehr rascher Fällung durch Zusatz von Äther zu alkoholischen oder methylalkoholischen Lösungen fallen diese Salze zunächst amorph in Form von hellblauen Flocken aus, die aber allmählich in grüne Kristalle übergehen. Dieser Farbunterschied beruht offenbar nur auf der Verschiedenheit der Form des Niederschlages.

Wasserfreies Lithiumsalz.

Das Lithiumsalz, in Alkohol leichter löslich, fällt erst allmählich aus der alkoholischen Lösung in Form von feinen roten Nädelchen oder Blättchen aus.

Wasserfreie Natriumsalze.

Die Natriumsalze stehen in ihrem Verhalten, auch in bezug auf die Löslichkeit in Alkohol, in der Mitte zwischen dem Lithiumsalz einerseits und den drei obengenannten Salzen andrerseits.

a) Rotviolettes Natriumsalz fällt beim Erkalten der alkoholischen oder methylalkoholischen Lösung in schönen rotvioletten Kristallen aus. Beim Erhitzen einer bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpentoxyd eingedampften wässrigen Lösung gelangt man ebenfalls zu einem wasserfreien rotvioletten Natriumsalz.

b) Tiefgrünes Natriumsalz von der Farbe des dunkelblaugrünen Kaliumsalzes entsteht durch Eindampfen von konz. wässrigen Lösungen bei höherer Temperatur (etwa 75—90°), am besten in flacher Schale. Es läßt sich quantitativ aus dem roten Salz erhalten.

0,3264 g wasserfreies rotes Na-Salz gaben 0,3263 g grünes Salz.

Das grüne Salz läßt sich umgekehrt durch Eindampfen der konz. wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpentoxyd und Erhitzen des nahezu trocknen Salzes in dieselbe Menge rotes Salz umwandeln.

0,1337 g grünes Salz gaben 0,1339 g rotes Salz.

Wässrige Lösungen vom grünen Natriumsalz sind ebenso wie die vom roten Natriumsalz rotviolett.

Beim Eindampfen von wässrigen Natriumsalzlösungen bei erhöhter Temperatur gelingt es indes nicht immer, das rote Salz vollkommen in das grüne überzuführen; es sind dann hie und da teils Reste vom roten Salz zu sehen, teils Salzteile, die sich im Übergangsstadium von der roten zur grünen Form befinden und daher eine violette Farbe zeigen. Diesen Übergang der roten in die grüne Form über Violett kann man besonders unter dem Mikroskop genau beobachten. Bei längerem Lagern des neutralen rotvioletten Natriumsalzes unter vollkommenem Luft- bez. Wasserabschluß vertieft sich der Farbton des Salzes bis Violett. Es ist hieraus zu schließen, daß selbst bei gewöhnlicher Temperatur die grüne Salzform die beständigere ist, wenn auch dann die Umlagerungsgeschwindigkeit eine außerordentlich geringe ist. In feuchter Luft findet dagegen eine Rückbildung des roten Salzes statt.

Alle Alkalisalze, auch die beiden Natriumsalze, haben im wesentlichen dieselbe Kristallform. Dem unbewaffneten Auge erscheinen die Kristalle als „Nadeln“ oder als „Blättchen“. Diese Blättchen werden durch flache, viereckige, oft rhombische Tafeln gebildet; wenn diese Tafeln lang und schmal sind, erscheinen sie als „Nadeln“, mikroskopisch aber mehr als lange Säulen oder mehr oder minder flache Prismen.

Neutrales Ammoniumsalz.

Durch Einleiten von trocknem Ammoniak in eine konzentrierte alkoholische Lösung von Oximidodiketohydrinden gelangt man zu neutralem Ammoniumsalz, das in rotvioletten Blättchen kristallisiert.

B. Die Hydrate der neutralen Alkalisalze.

Die kristallwasserhaltigen Alkalisalze sind wegen des Einflusses, den die Addition von Wassermolekülen auf die Farbe mit sich bringt, von Interesse. Der Kristallwassergehalt dieser Hydrate läßt sich nicht leicht genau bestimmen, da dieselben mehr oder weniger die Neigung zeigen, den Wassergehalt teilweise oder ganz zu verlieren. Namentlich bei längerem Stehen an der Luft verwittern sie. Die Wasserbestimmungen ergaben für das Lithiumsalz $2\,H_2O$, für das Natriumsalz $1\,H_2O$, für das Rubidiumsalz anfangs $2\,H_2O$, von denen 1 Molekül leicht weggeht, das andre Molekül etwas fester haftet, für das Cäsiumsalz $2\,H_2O$, die aber sehr leicht abgegeben werden. Vom Kaliumsalz konnte überhaupt kein Hydrat isoliert werden. Alle diese Hydrate kristallisieren in Form von langen schmalen Säulen

(flachen Prismen). In bezug auf die Farbe weicht das wasserhaltige Lithiumsalz nicht viel von dem wasserfreien ab; ebenso das wasserhaltige Natriumsalz nicht viel von dem rotvioletten wasserfreien Natriumsalz; dagegen zeigen das kristallwasserhaltige Rubidium- und Cäsiumsalz eine violette bis blauviolette Farbe, also eine weniger tiefe Farbe wie die grünen wasserfreien Salze. Beim Rubidiumsalz geht das Violett des mehr H_2O enthaltenden Hydrats allmählich in das Blauviolett des 1 H_2O enthaltenden Hydrats über, um schließlich bei gänzlichem Wasserverlust dem Grün des wasserfreien Salzes zu weichen. Mit fortschreitendem Wasserverlust tritt hier also eine fortschreitende Farbvertiefung ein. Das Cäsiumsalz verhält sich wie das Rubidiumsalz; nur geht hier die Verwitterung rascher vor sich.

Konzentrierte wässrige Lösungen der Alkalisalze zeigen die der Farbe dieser Hydrate entsprechenden Unterschiede, also Lithiumsalzlösung rote, Natriumsalzlösung rotviolette, Rubidium- und Cäsiumsalzlösung violette Farbe. Die Löslichkeit der Alkalisalze in Wasser ist bedeutend.

C. Die Phenolate der Alkalisalze.

Die Neigung zur Phenolatbildung ist beim Cäsium- und Rubidiumsalz am meisten, beim Kaliumsalz weniger, erheblich weniger beim Natriumsalz und anscheinend gar nicht oder fast gar nicht beim Lithiumsalz vorhanden. In derselben Reihenfolge nimmt die Löslichkeit der Alkalisalze in Phenol ab. Die phenolischen Lösungen sehen rot aus.

K-, Rb-, Cs-Phenol-Salz.

a) Die roten Phenolate.

Setzt man zu phenolischen Lösungen des K-, Rb- und Cs-Salzes Äther zu, so fallen zunächst blaue flockige Niederschläge; nach einiger Zeit jedoch scheiden sich an deren Stelle rote nadelförmige Kristalle ab.

Sofort zur roten Salzform gelangt man beim Übergießen von festem Alkalisalz mit geschmolzenem Phenol in geringem Überschuß. Der Übergang des grünen Alkalisalzes in das rote Phenoladditionsprodukt vollzieht sich auf diese Weise fast momentan und vollkommen. Dampft man den noch bleibenden Phenolüberschuß im Vakuumexsikkator ab, so läßt sich aus der Gewichtszunahme des Alkalisalzes der Phenolgehalt des Phenolats bestimmen. Diese Methode gab namentlich bei dem beständigen Rubidium- und Cäsiumphenolat

vollkommen einwandfreie Resultate. Zur Kontrolle wurde der Phenolgehalt andrerseits durch den Gewichtsverlust bestimmt, den auskristallisiertes Phenolat beim Erhitzen erleidet.

Sowohl Cäsium- wie Rubidiumsalz addieren 2 Moleküle Phenol.

Phenolbestimmungen:

1. Rubidiumphenolsalz: $C_9H_4NO_3Rb \cdot 2(C_6H_5OH)$.

α) 0,0463 g grünes Rb-Salz gaben 0,0798 g rotes Rubidiumphenolsalz. Gewichtszunahme; 0,0335 g.

Phenol gefunden: 42,0 %
berechnet für Addition von 2 Mol. C_6H_5OH: 42,0 %.

β) 0,0254 g rotes Rubidiumphenolat gaben beim Erhitzen auf 80° 0,0147 g grünes Rubidiumsalz. Gewichtsverlust: 0,0107 g.

Phenol gefunden: 42,1 %
berechnet für Addition von 2 Mol. C_6H_5OH: 42,0 %.

2. Cäsiumphenolsalz: $C_6H_4NO_3Cs \cdot 2(C_6H_5OH)$.

0,0535 g grünes Cäsiumsalz gaben 0,0863 g rotes Phenolcäsiumsalz. Gewichtszunahme: 0,0328 g.

Phenol gefunden: 38,0 %
berechnet für Addition von 2 Mol. C_6H_5OH: 38,0 %.

b) Die blauen Phenolate.

Die blauen Niederschläge, die beim Zusatz von Äther zu phenolischen Lösungen des Cs-, Rb- und K-Salzes zunächst ausfallen, erweisen sich auch nach sorgfältigem Auswaschen mit wasserfreiem Benzol als phenolhaltig. Da sie große Neigung zeigen sich in rote Phenolate umzuwandeln, so ist bei ihrer Untersuchung nötig, möglichst rasch zu arbeiten und möglichst kleine Mengen der Untersuchung zu unterziehen, da nur in letzterem Falle das Auswaschen des Phenolüberschusses gelingt. Andrerseits muß die Waschflüssigkeit vollkommen wasserfrei sein, um eine Zersetzung des Phenolats zu verhüten. Am besten eignet sich wasserfreies Benzol zum Auswaschen.

Phenolbestimmung.

0,0135 g blaues Cäsiumphenolsalz gaben bei Erhitzen auf 80° 0,0084 g grünes Cäsiumsalz. Gewichtsabnahme 0,0051 g.

Phenol gefunden: 37,8 %
berechnet für Addition von 2 Mol. C_6H_5OH: 38,0 %.

Demnach zeigt sowohl das rote stabile wie das blaue labile Cäsiumphenolsalz eine Anlagerung von 2 Mol. Phenol.

Natriumphenolsalz.

Vom Natriumphenolat konnte nur eine rote Form nachgewiesen werden. Das Natriumsalz hält nur $^1/_2$ Mol. Phenol fest; und auch dieses wird nach längerem Stehen allmählich abgegeben.

Phenolbestimmung.

α) 0,0574 g rotes Na-Salz gaben 0,0713 g rotes Phenolat. Gewichtszunahme 0,0139 g. Phenol: gefunden: 19,5 %
berechnet für Addition von $^1/_2$ Mol. Phenol: 19,2 %.

β) 0,0415 g rotes Na-Salz gaben 0,0513 g Phenolat. Gewichtszunahme 0,0098 g. Phenol: gefunden: 19,1 %
berechnet für $^1/_2$ Mol. Phenol: 19,2 %.

Die sauern Alkalisalze.

Die sauern Salze werden am zweckmäßigsten durch Zugabe von 1 Mol. neutralem Salz, in wenig heißem Wasser gelöst, zu 1 Mol. Oximidodiketohydrinden, in heißem Alkohol gelöst, dargestellt. Beim Abkühlen kristallisieren die sauern Salze aus und zwar in Form von feinen Nadeln oder Blättchen, die mehr oder weniger braune Farbtöne zeigen; das Lithiumsalz hellbräunlichorange, das Natriumsalz gelbbraunrot (rostfarben), das Kalium- und Rubidiumsalz braunrot, das Cäsiumsalz braun.

In Wasser lösen sich die sauern Salze weniger leicht als die neutralen und zwar mit roter (etwas nach Braun, nicht nach Violett zu neigender) Farbe.

Doppelsalze der sauern Alkalisalze mit Pyridinbasen.

In Pyridin lösen sich das saure Lithiumsalz und das saure Natriumsalz mit intensiv gelber bis bräunlichgelber Farbe; das saure Kaliumsalz mit grüngelber Farbe. Aus letzterer Lösung fällt bei Ätherzusatz ein grünes Kaliumpyridinsalz aus. Das saure Rubidium- und saure Cäsiumsalz sind in Pyridin weniger löslich als das saure Lithium- und saure Natriumsalz, vereinigen sich aber, ohne daß vollkommene Lösung erfolgt, mit Pyridin zu grünen Rb- bez. Cs-Pyridinsalzen.

Eine Darstellung des grünen Cäsiumpyridinsalzes gelingt daher schon beim Übergießen von sauerm Cäsiumsalz mit Pyridin und Abdampfen des Pyridinüberschusses im Chlorcalciumexsikkator, in dem sich eine Schale mit Pyridin befindet. Es ist zweckmäßig, dabei mit kleinen Mengen zu arbeiten.

Cäsiumpyridinsalz $(C_9H_4NO_3)_2 \begin{matrix} Cs. \\ (C_5H_5N), \end{matrix}$ grün.

Pyridinbestimmung.

0,0243 g saures braunes Cäsiumsalz gaben 0,0283 g grünes Cäsiumpyridinsalz. Gewichtszunahme 0,0040 g.

Pyridin: gefunden: 14,1 %

berechnet für $^1/_2$ Mol. Pyridin und $^1/_2$ Mol. Cäsium auf 1 Mol. Säure: 14,3 % C_5H_5N.

Analog ist die Einwirkung von Chinolin, Collidin und Piperidin auf das saure Cäsiumsalz. In allen diesen basischen Lösungsmitteln löst sich das saure Salz bei gewöhnlicher Temperatur weniger leicht mit grüner, bei höherer Temperatur leichter mit dunkelgrüner Farbe. Beim Erkalten fallen dunkelblaugrüne Produkte in Kristallform aus.

Das Silbersalz und seine Derivate.

A. Neutrales Silbersalz: $C_9H_4NO_3Ag$.

a) Grünes neutrales Silbersalz.

Gleichviel, ob man das Silbersalz durch doppelte Umsetzung von Kalium- oder Natriumsalz aus mit Hilfe von Silbernitrat darstellt oder ob man eine alkoholische Lösung von Oximidodiketohydrinden mit einer wässrigen Lösung von reichlich 1 Mol. Silberacetat versetzt, man erhält zunächst das neutrale Silbersalz in Form von einem flockigen grünen Niederschlag. Um das grüne Silbersalz zu isolieren, ist es nötig, bald abzufiltrieren und das noch anhaftende Wasser durch Alkohol und Äther zu verdrängen.

Silberbestimmung.

0,2861 g grünes Silbersalz gaben 0,1088 g Ag.

Ag: gefunden: 38,05 %

berechnet für Neutralsalz: 38,27 %.

b) Rotes neutrales Silbersalz.

Barth[1]) nimmt an, daß das grüne neutrale Silbersalz nach längerem Stehen unter Wasser in ein saures rosarotes Salz übergehe. In der Tat existiert ein saures Silbersalz von orangeroter Farbe, das man beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Oximidodiketohydrinden (1 Mol.) mit einer wässrigen Lösung von Silberacetat ($^1/_2$ Mol.) erhält.

[1]) loc. cit., S. 64.

Saures orangerotes Silbersalz.

Silberbestimmung.

0,1510 g orangerotes Silbersalz gaben 0,0287 g Ag.

Ag: gefunden: 19,00 %

berechnet für $^1/_2$ Mol. Ag auf 1 Mol. Säure: 19,13 %.

Indes existiert außerdem ein rotes neutrales Silbersalz und zwar stellt dieses die stabile Form des neutralen Silbersalzes dar, während jenes grüne zuerst ausfallende Salz labil ist. Am besten erhält man das rote Silbersalz mit Hilfe von wässriger Silberacetatlösung (reichlich 1 Mol.) Der anfangs ausfallende grüne Niederschlag geht (rascher bei mäßiger Erwärmung und unter Schütteln) in ein rotes Salz über, das in Form von glänzenden Nadeln kristallisiert. Das Rot neigt etwas nach Braun zu.

Auch das durch doppelte Umsetzung gewonnene grüne Silbersalz zeigt, solange es in Berührung mit Wasser ist, Neigung, in das rote neutrale Silbersalz überzugehen. Sehr langsam dagegen vollzieht sich die Umwandlung unter Alkohol. Während dieses Vorgangs beobachtet man schmutzig graue, später grauviolette, graubraune bis braune Übergangsfarben. Bei längerem Stehen an der Luft bemerkt man ebenfalls erst eine schmutziggraue bis grauviolette, später eine rötliche Oberflächenverfärbung, ohne bemerkenswerte Gewichtsveränderung.

Neutrales rotes Silbersalz:

a) Silberbestimmung:

0,3131 g rotes Silbersalz (aus K-Salz und $AgNO_3$ dargestellt) gaben 0,1201 g Ag.

Ag gefunden: 38,35 %

für Neutralsalz berechnet: 38,27 %.

b) Stickstoffbestimmung (nach Dumas):

0,3502 g rotes Silbersalz (aus Säure und Silberacetat dargestellt) gaben bei 751 mm Druck und 23° 15,4 ccm N.

N gefunden: 5,01 %

berechnet für Neutralsalz: 4,98 %.

B. Additionsprodukte des Silbersalzes.

Das rote und das grüne Silbersalz verhalten sich in Lösung identisch. Beide lösen sich in basischen Lösungsmitteln wie Pyridin, Chinolin, Piperidin mit intensiv grüner Farbe. Setzt man Äther zu diesen Lösungen, so erhält man Additionsprodukte des Silbersalzes

mit den entsprechenden organischen Basen in Form von grünen bis blaugrünen Kristallen. Die Vereinigung des Silbersalzes mit diesen Basen erfolgt auch bereits bei bloßem Übergießen mit einem geringen Überschuß der Base, ohne daß dabei vollkommene Lösung erfolgen muß.

Das Pyridinsilbersalz, $C_9H_4NO_3Ag \cdot (C_5H_5N)$, kristallisiert in ungemein feinen leuchtend grünen Nädelchen. Es enthält 1 Molekül Pyridin.

a) Silberbestimmung:

0,1605 g grünes Pyridinsilbersalz gaben 0,0477 g Ag.

Ag gefunden: 29,73 %

berechnet für Addition von 1 Mol. C_5H_5N: 29,88 %.

b) Stickstoffbestimmung (nach Dumas):

0,2190 g grünes Pyridinsilbersalz gaben bei 751 mm Druck und 20° 15,0 ccm N.

N gefunden: 7,89 %

berechnet für Addition von 1 Mol. (C_5H_5N): 7,78 %.

Behandelt man grünes Pyridinsilbersalz einige Zeit mit Methylalkohol unter gelinder Erwärmung, so wird das Pyridin abgespalten und rotes neutrales Silbersalz regeneriert, gleichviel ob man ursprünglich von rotem oder grünem Silbersalz ausging.

Stickstoffbestimmung des so gewonnenen roten Silbersalzes: 0,1932 g Salz gaben bei 25° und 756 mm 8,6 ccm N.

N gefunden: 5,07 %

berechnet für neutrales Silbersalz: 4,98 %.

Auch beim Stehen an der Luft gibt das Pyridinsilbersalz Pyridin ab, aber nur ganz allmählich. Es tritt dabei (ähnlich wie beim Übergang des grünen in das rote Silbersalz) eine Oberflächenverfärbung ein (anfangs weißgrau, dann graurot, schließlich rot).

Das Chinolinsilbersalz verhält sich in bezug auf die Farbe und Kristallform genau wie das Pyridinsilbersalz. Das Chinolin haftet sehr fest am Silbersalz, fester als das Pyridin.

Das Picolinsilbersalz fällt bei Ätherzusatz zu der Lösung des Silbersalzes in α-Picolin zunächst als leuchtend grünes Produkt von der Farbe des Pyridinsilbersalzes aus, geht aber allmählich in ein dunkelblaugrünes Salz von größerer Kristallform über.

Das Collidinsilbersalz, $C_9H_4NO_3Ag \cdot 2\,(C_8H_{11}N)$, zeigt in gut kristallisiertem Zustand ebenfalls eine dunkelblaugrüne Farbe. Auch hier sind die Kristalle kompakter wie beim Pyridin- und Chinolinsilbersalz; hier sind es mehr rhomboedrische Formen, dort

feine dünne Nädelchen. Das Silbersalz addiert 2 Moleküle Collidin und hält dieselben sehr fest.

Collidinbestimmung:

Beim Übergießen von rotem Silbersalz mit Collidin und Abdampfen des Überschusses der Base in gut evakuiertem Exsikkator ergaben 0,0488 g Silbersalz, 0,0907 g Collidinsilbersalz. Gewichtszunahme: 0,0419 g. $C_8H_{11}N$ gefunden: 46,2%

berechnet für Addition von 2 Mol. Collidin: 46,2%.

Auch nach mehrwöchigem Stehen im Exsikkator trat keine Gewichtsveränderung ein.

Das Piperidinsilbersalz, $C_9H_4NO_3Ag \cdot 2(C_5H_{11}N)$, verhält sich ähnlich wie das Collidinsilbersalz. Es kristallisiert in dunkelblaugrünen Nadeln oder in rhomboedrischen Kristallen. Wie zwei Wägungsversuche ergaben, werden 2 Moleküle Piperidin addiert.

Piperidinbestimmung:

a) Lösung von Silbersalz in möglichst wenig Piperidin; Auskristallisieren des Piperidinsilbersalzes. Abdampfen des Überschusses der Base im Exsikkator. 0,0092 g Silbersalz gaben 0,0148 g Piperidinsilbersalz. $C_5H_{11}N$ gefunden: 37,8%

berechnet für Addition von 2 Mol. $C_5H_{11}N$: 37,6%.

b) Übergießen von Silbersalz mit Piperidin (ohne Lösung). 0,0074 g Silbersalz gaben 0,0118 g Piperidinsilbersalz.

$C_5H_{11}N$ gefunden: 37,3%

berechnet für Addition von 2 Mol. $C_5H_{11}N$: 37,6%.

Das Piperidinsilbersalz zeigt sich beim Aufbewahren im Exsikkator beständig.

Auch in Anilin löst sich das Silbersalz mit grüner Farbe. Aus der Lösung fällt bei Ätherzusatz ein grünes Produkt.

Salze der organischen Basen.

Das Oximidodiketohydrinden vereinigt sich mit einer großen Anzahl organischer Basen zu Salzen, schon beim Übergießen mit einem geringen Überschuß der betreffenden Base. Dunstet man den noch vorhandenen Überschuß der Base im Exsikkator bez. bei geringerer Flüchtigkeit der Base im Vakuumexsikkator ab, so kann man — oft mit überraschender Genauigkeit — die Menge der aufgenommenen Base feststellen; in den meisten Fällen genügt diese Methode jedenfalls vollkommen, um zu entscheiden, ob ein neutrales oder ein saures Salz vorliegt, die Zuverlässigkeit der Resultate ge-

winnt, wenn man die Säure in möglichst feingepulvertem Zustand benutzt und die Reaktion stets nur in kleinen Mengen durchführt.

A. Salze mit Pyridin- bez. Chinolin-Basen.

In Chinolin, Pyridin, α-Picolin und Collidin löst sich Oximidodiketohydrinden mit intensiv gelber bis orangener Farbe. Bei Ätherzusatz fallen die entsprechenden Salze in Kristallform aus (Nadeln oder rhombischen Täfelchen bez. rhomboedrischen Kristallen). Die Farbe dieser Salze weicht nur wenig von der Farbe des Oxims ab; sie ist gelb bis gelborange. Die Salze lösen sich leicht in Aceton mit intensiv gelber bis orangegelber Farbe, weniger leicht in Alkohol; in Wasser nur sehr wenig. Das Chinolinsalz ist ziemlich beständig, ebenso das Collidinsalz: leichter gibt das Picolinsalz und besonders das Pyridinsalz einen Teil der Base durch Verdunstung ab. Beständiger sind letztere, wenn der Aufbewahrungsraum von Dämpfen der betreffenden Base erfüllt ist.

Chinolinsalz, $C_9H_4NO_3 \cdot (C_9H_7N)$, gelb, bildet bei langsamem Auskristallisieren rhomboedrische Kristalle.

Chinolinbestimmung:

0,0335 g Oxim gaben 0,0580 g Chinolinsalz.

C_9H_7N gefunden: 42,2 %

berechnet für Neutralsalz: 42,6 %.

Pyridinsalz, $C_9H_4NO_3 \cdot (C_5H_5N)$, orangegelb, Nadeln oder rhombische Täfelchen.

Pyridinbestimmung:

a) Lösung in wenig heißem Pyridin, Abdunsten des Überschusses der Base im nicht evakuierten Chlorcalciumexsikkator. 0,1231 g Oxim gaben 0,1790 g Pyridinsalz.

C_5H_5N gefunden: 31,2 %

berechnet für Neutralsalz: 31,3 %.

b) Übergießen mit Pyridin (ohne Lösung). Mittel von 2 Bestimmungen: 0,1231 g Oxim gaben 0,1805 g Pyridinsalz.

C_5H_5N gefunden: 31,8 %

berechnet für Neutralsalz: 31,3 %.

Picolinsalz, $C_9H_4NO_3 \cdot (C_6H_7N)$, orangegelb (Nadeln).

Picolinbestimmung:

0,0862 g Oxim gaben 0,1322 g Picolinsalz.

C_6H_7N gefunden: 34,8 %

berechnet für Neutralsalz: 34,8 %.

Collidinsalz, $C_9H_4NO_3 \cdot (C_8H_{11}N)$, orangegelb.

In Piperidin löst sich Oximidodiketohydrinden mit blaugrüner bis grüner (bei stärkeren Konzentrationen in dicken Schichten roter) Farbe. Aus dieser Lösung fällt bei vorsichtigem Zusatz von wasserfreiem Äther das

Piperidinsalz, $C_9H_4NO_3 \cdot (C_5H_{11}N)$, in dunkelblauen (indigoblauen bis schwarzblauen) Nadeln kristallisierend. Dasselbe ist in Wasser etwas leichter löslich als die Salze der bisher genannten schwächeren organischen Basen und zwar mit rotvioletter Farbe. Beim Stehen im Exsikkator zeigt sich das Piperidinsalz beständiger als das Pyridinsalz.

Piperidinbestimmung:

α) 0,0933 g Oxim gaben 0,1388 g blaues Piperidinsalz;

$C_5H_{11}N$ gefunden: 32,8%
berechnet für Neutralsalz: 32,8%.

β) 0,0059 g Oxim gaben 0,0088 g blaues Piperidinsalz;

$C_5H_{11}N$ gefunden: 33,0%
berechnet für Neutralsalz: 32,8%.

B. Salze der Amine und Ammoniumbasen.

1. Neutralsalze der Amine und Ammoniumbasen.

a) Salze der primären Amine.

Während das Ammonsalz selbst, ebenso das Benzylaminsalz, nur in einer rotvioletten Form isoliert werden konnten, treten das Methylamin-, Äthylamin- sowie Propylaminsalz in einer labilen rotvioletten und einer stabilen grünen Form auf; beide Formen kristallisieren in Nadeln. Die Salze lösen sich mehr oder weniger leicht in Chloroform und Aceton mit roter bis braunroter Farbe; etwas schwerer in Essigester, ebenfalls mit roter Farbe; die Löslichkeit in Alkohol ist ziemlich groß (violette Lösungen); in Wasser lösen sich Methyl- und Äthylaminsalz nur wenig (Lösungen schwach rotviolett), noch weniger Propyl- und Benzylaminsalz.

Bereits bei Einwirkung der Dämpfe von Methyl-, Äthyl- und Propylamin auf feingepulvertes Oximidodiketohydrinden bilden sich die entsprechenden Salze, und zwar zunächst die rotvioletten Formen; ebenso beim Übergießen des Oxims mit der betreffenden Base (bez. starken alkoholischen Lösungen der Base). Die rote Form geht aber allmählich, scheinbar spontan, in die grüne über (z. B. beim Aufbewahren in verschlossenen Glasröhrchen).

Methylaminsalz, $C_9H_5NO_3 \cdot (CH_3NH_2)$,

a) rotviolett, labil, tritt unter dem Einfluß von Methylamindämpfen sowie beim Übergießen des Oxims mit konzentrierten alkoholischen Methylaminlösungen auf;

b) dunkelgrün, stabil, kristallisiert langsam aus alkoholischer Lösung in gutausgebildeten Nadeln.

Daß es sich bei der roten Form nicht um ein saures Salz handelt, geht aus der folgenden Bestimmung hervor.

Methylaminbestimmung:

0,0468 g Oxim gaben 0,0552 g rotviolettes Methylaminsalz.

$(CH_3)NH_2$ gefunden: 15,2 %

für Neutralsalz berechnet: 15,1 %.

Äthylaminsalz: $C_9H_5NO_3 \cdot (C_2H_5NH_2)$

a) rotviolett, labil, kristallisiert aus Chloroform;

b) dunkelgrün, stabil, bildet sich bei langsamem Auskristallisieren aus alkoholischer Lösung in Form schöner Nadeln.

Äthylaminbestimmung:

0,0268 g Oxim gaben 0,0337 g rotes Äthylaminsalz,

$(C_2H_5)NH_2$ gefunden: 20,5 %

für Neutralsalz berechnet: 20,5 %.

Propylaminsalz: $C_9H_5NO_3 \cdot (C_3H_7NH_2)$,

a) rotviolett, labil, fällt aus Chloroform, ebenso aus Essigester gutkristallisiert aus;

b) grün, stabil, entsteht bei langsamem Auskristallisieren aus alkoholischer Lösung.

Beim Abdampfen einer alkoholischen Lösung im Exsikkator bildet sich zunächst an der Peripherie, also bei rascherem Kristallisieren, rotes Salz, während das langsamer in strahlenförmigen langen Nadeln auskristallisierende Salz nach dem Zentrum der Schale zu grün aussieht.

Benzylaminsalz: $C_9H_5NO_3 \cdot (C_7H_7NH_2)$,

fällt in Form von rotvioletten gut ausgebildeten Kristallen aus Essigesterlösung.

b) Salze der sekundären Amine.

Die Neutralsalze der sekundären Amine geben 2 Formen, rotviolette und blaue (bz. blauviolette). In bezug auf die Löslichkeit und die Farbe der Lösungen verhalten sich beide Formen ähnlich wie die Salze der primären Amine. Beim Dimethylamin- und Diäthylaminsalz kristallisieren aus alkoholischer Lösung beide Formen nebeneinander aus, und zwar beim ersteren

zuerst (an der Peripherie der Schale) die blaue und dann die rote Form, umgekehrt beim Diäthylaminsalz. Es ist daraus zu schließen, daß beim Dimethylaminsalz die rote Form, beim Diäthylaminsalz die blaue Form die beständige ist. Beim Dibenzylaminsalz ist ebenfalls die blaue Form beständig. Beim Übergießen des Oxims mit der Base bez. der konzentrierten alkoholischen Lösung der Base gelangt man zunächst zur unbeständigen Form. Beim Dimethylamin- und Dibenzylaminsalz gelang es, die unbeständige Form ohne Gewichtsänderung in die beständige Form und zwar in ersterem Falle mit Hilfe von Chloroform die blaue in die rote, in letzterem Falle mit Hilfe von Aceton die rote in die blaue Form überzuführen.

Dimethylaminsalz: $C_9H_5NO_3 \cdot [(CH_3)_2NH]$,

a) blauviolett, labil, kristallisiert in rhomboedrischen Kristallen aus Essigester oder bei raschem Kristallisieren aus Alkohol (in Nadeln);

b) rotviolett, stabil, bildet sich bei langsamem Auskristallisieren aus Alkohol in Form von rhombischen Tafeln bez. rhomboedrisch, ferner aus Chloroform.

Dimethylaminbestimmung:

0,0300 g Oxim gaben beim Übergießen mit 33% alkoholischer Dimethylaminlösung zunächst 0,0376 g blauviolettes Dimethylaminsalz; nach Lösung in Chloroform kristallisierten 0,0376 g rotes Salz aus.

$(CH_3)_2NH$ gefunden (für beide Formen): 20,2%

für Neutralsalz berechnet: 20,5%.

Diäthylaminsalz: $C_9H_5NO_3 \cdot [(C_2H_5)_2NH]$.

a) rotviolett, labil, b) blauviolett, stabil, kristallisieren aus Alkohol in Form von Nadeln (bez. Blättchen), ersteres bei raschem, letzteres bei langsamem Kristallisieren.

Das rote Diäthylaminsalz zeigt eine gewisse Neigung den Diäthylamingehalt teilweise abzugeben, namentlich bei längerem Stehen, und zwar unter gelbbrauner Verfärbung der Oberfläche, vermutlich unter Bildung von sauerm Salz (vgl. saure Salze der Amine). Bei der Diäthylaminbestimmung wurde daher der Gehalt an Base etwas niedriger gefunden, als dem Neutralsalz entspricht, und zwar gaben 0,0215 g Oxim 0,0300 g rotviolettes Salz.

$(C_2H_5)_2NH$ gefunden: 28,3%

berechnet für Neutralsalz: 29,5%.

Dibenzylaminsalz: $C_9H_5NO_3 \cdot [(C_7H_7)_2NH]$,

a) rotviolett, labil, bildet sich bei raschem Kristallisieren aus Alkohol in Form von feinen Nädelchen;

b) dunkelblau, stabil, kristallisiert aus Aceton in gut ausgebildeten Nadeln bez. rhomboedrischen Kristallen.

Der Übergang der roten in die blaue Form läßt sich beim Dibenzylaminsalz besonders gut beobachten. Das rote Salz lagert sich scheinbar spontan schon im trocknen Zustand beim Aufbewahren allmählich in die blaue Form um; man sieht während dieses Vorgangs mehr und mehr blaue Salzteile inselartig neben roten Salzteilen auftreten, bis sich schließlich das ganze Salz in blaues umgelagert hat. Rascher vollzieht sich diese Umwandlung unter Alkohol; am leichtesten aber unter dem Einfluß von Aceton, durch vollkommene oder auch nur teilweise erfolgende Lösung in Aceton. An der Peripherie einer Kristallisierschale kristallisiert dabei zwar anfangs ein rotes Produkt aus; einige Zeit in Berührung mit Aceton bez. Acetondämpfen geht aber auch dieses (ebenso wie das in der Lösung selbst ausfallende Salz) in die blaue Salzform über.

Dieser Übergang vollzieht sich ohne irgendwelche Gewichtsveränderung.

0,0852 g rotes Dibenzylaminsalz (aus Alkohol gefällt) gaben unter Einwirkung von Aceton 0,0850 g blaues Dibenzylaminsalz.

c) Salze der quaternären Ammoniumbasen.

Tetramethylammonsalz, $C_9H_4NO_3 \cdot [(CH_3)_4N]$,
Tetraäthylammonsalz, $C_9H_4NO_3[(C_2H_5)_4N]$,
Tetrapropylammonsalz, $C_9H_4NO_3[(C_3H_7)_4N]$,
} dunkelgrün.

Die Salze der quaternären Ammoniumbasen zeigen im allgemeinen ein ähnliches Verhalten wie das K-, Rb- und Cs-Salz. Insbesondere existieren sie nur in grünen Formen. Ihre Farbe (dunkelblaugrün bis schwarzgrün) weicht kaum von der des Cäsiumsalzes ab. Sie zeichnen sich indes durch ihre größere Löslichkeit in Alkohol, Amylalkohol, Chloroform und Aceton, bis zu einem gewissen Grade auch in Essigester aus. Die Lösungen in letzteren 3 Lösungsmitteln sehen intensiv grün (bez. blaugrün) aus, die alkoholischen und amylalkoholischen blau (indigoblau). In Wasser sind die Salze leicht löslich (mit rotvioletter Farbe); das Tetramethyl- und Tetraäthylammonsalz sind stark hygroskopisch, weniger das Tetrapropylammonsalz.

Die Darstellung erfolgt am besten durch Zusammengeben von 1 Mol. neutralem roten oder grünen Silbersalz mit 1 Mol. Tetramethyl-(Tetraäthyl- oder Tetrapropyl)-Ammoniumjodid, entweder unter Zugabe von Alkohol oder Aceton (unter Schütteln).

Die Salze der quaternären Ammoniumbasen kristallisieren aus alkoholischer Lösung bez. aus Alkohol bei vorsichtigem Zusatz von Äther in Nadeln bez. bei langsamem Auskristallisieren in rhomboedrischen Kristallen. Das Tetrapropylammonsalz gibt aus Essigester gute Kristallbildung.

Daß es sich um Neutralsalze handelt, wurde durch Titration von wässrigen bez. verdünnt alkoholischen Lösungen dieser Salze mit $^{n}/_{100}$-Salzsäurelösung mit genügender Sicherheit festgestellt, indem dabei das Isonitrosodiketohydrinden selbst als Indikator diente.

2. Saure Salze der Amine.

Bei Einwirkung verschiedener Amine auf Isonitrosodiketohydrinden zeigt sich mehr Neigung zur Bildung von sauern Salzen als von Neutralsalzen. Andeutungsweise tritt dies Verhalten bei dem Diäthylaminsalz auf, in ausgesprochener Weise aber beim Dipropylaminsalz sowie bei den Salzen der tertiären Amine. Bei letzteren gelangt man beim Übergießen mit der betreffenden Base zu sauern Salzen, auch wenn man die Base wiederholt einwirken läßt. Die Farbe dieser sauern Salze ist ähnlich wie bei den Alkalisalzen braunrot bis braun.

Saures Dipropylaminsalz: $C_{18}H_{10}N_2O_6 \cdot [(C_3H_7)_2NH]$, braunrot, kristallisiert in Nadeln oder rhombischen Täfelchen.

Dipropylaminbestimmung.

0,0164 g Oxime gaben 0,0211 Dipropylaminsalz.

$(C_3H_7)_2NH$ gefunden: 22,3 %

berechnet für saures Salz: 22,4 %.

Saures Trimethylaminsalz: $C_{18}H_{10}N_2O_6 \cdot [(CH_3)_3N]$, rotbraun, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln oder rhomboedrisch.

Trimethylaminbestimmung.

0,0183 g Oxim gaben 0,0214 g Trimethylaminsalz.

$(CH_3)_3N$ gefunden: 14,5 %

berechnet für saures Salz: 14,4 %.

Saures Triäthylaminsalz: $C_{18}H_{10}N_2O_6 \cdot [(C_2H_5)_3N]$, rotbraun, kristallisiert aus Alkohol oder Chloroform in Nadeln oder Täfelchen.

Triäthylaminbestimmung.

0,0217 g Oxim gaben 0,0281 g Triäthylaminsalz.

$(C_2H_5)_3N$ gefunden: 22,8 %

berechnet für saures Salz: 22,4 %.

Saures Tripropylaminsalz, $C_{18}H_{10}N_2O_6[(C_3H_7)_3N]$, braun, kristallisiert aus Alkohol oder Chloroform in Nadeln oder Blättchen

Salze der Erdalkalien, Zinksalz, Bleisalz, Thalliumsalz.

Über die Salze der Erdalkalien, das Zink-, Blei- und Thalliumsalz wurden keine eingehenderen Untersuchungen, sondern nur Reagenzglasversuche angestellt.

Die Salze der Erdalkalien wurden durch doppelte Umsetzung dargestellt.

Calciumsalz, bräunlich-orange,

Strontimsalz, rotviolett,

Baryumsalz, rotviolett.

Das Zink- und das Bleisalz wurden sowohl mit Hilfe von Zink- bez. Bleiacetat sowie andrerseits durch doppelte Umsetzung dargestelt. Beim Zinksalz erhält man zuerst einen orangefarbenen amorphen Niederschlag; derselbe geht aber bald in ein schön kristallinisches intensiv rotes Salz über. Das Bleisalz verhält sich ähnlich wie das Zinksalz. Der anfangs ausfallende bräunlichrote amorphe Niederschlag geht allmählich in Kristalle von intensiv roter Farbe über.

Das Thalliumsalz erinnert in seinem Verhalten an das Silbersalz. Bringt man Thalliumcarbonat, in heißem Wasser gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von Isonitrosodiketohydrinden zusammen, so fällt ein grüner flockiger Niederschlag. Derselbe wandelt sich bei gelindem Erwärmen in verd. alkoholischer Lösung teilweise in einen roten kristallinischen Niederschlag um. Doch vollzieht sich dieser Übergang nicht so leicht und vollständig wie beim Silbersalz.

Ester- und Acylverbindungen.

Von Estern wurde der Methylester (über das Silbersalz mit Hilfe von Methyljodid unter Zugabe von Äther), ferner der Benzylester (über das Silbersalz mittels Einwirkung von Benzylchlorid in Äther) dargestellt; von den Acylverbindungen die Benzoylverbindung (mittels Silbersalz und Benzoylchlorid).

Sowohl die beiden Ester wie die Benzoylverbindung weichen in ihrer Farbe nicht bemerkenswert von der Farbe der Säure ab, sind also gelb. Sie kristallisieren bei langsamem Auskristallisieren in rhomboedrischen Kristallen.

Allgemeine Vorbemerkungen zu den optischen Untersuchungen.

Zum Zwecke der genaueren Feststellung der Farb- und Absorptionsverhältnisse der Lösungen wurden teils photographische Auf-

nahmen gemacht, teils Messungen der Stärke der Absorption in verschiedenen Spektralgebieten mit Hilfe des Spektralphotometers von Martens & Grünbaum[1]) angestellt. Als Lichtquelle wurde eine Quecksilberlampe von Schott & Genossen benutzt, gelegentlich auch eine Wasserstoffröhre. Die photographischen Untersuchungen wurden zum großen Teil mit einem Quarzspektrographen nach Hartley bez. Baly und Desch vorgenommen. Bei Lösungen, deren Absorption sich weiter in den sichtbaren Teil des Spektrums hineinerstreckte, wurden sowohl Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen wie auch (speziell für den sichtbaren Teil des Spektrums) Aufnahmen mittels einer von K. W. Vogel angegebenen Kamera gemacht. Als Lichtquelle diente in letzterem Falle eine Nernstlampe: als Platten wurden „Color"-Platten von Westendorp & Wehner, Köln, benutzt, in einzelnen Fällen, bei denen es darauf ankam, die Absorption bis möglichst weit ins Rot hinein festzustellen, englische „Spektral-Platten" von Wratten & Wainwright, St. Croyden.

Durch ausgedehnte Voruntersuchungen wurde zunächst festgestellt, ob bei den zu untersuchenden Stoffen bei verschiedenen Verdünnungen das Beersche Gesetz gilt, d. h. ob der molekulare Extinktionskoeffizient $\varepsilon/_c = \frac{\text{Extinktionskoeffizient}}{\text{Konzentration}}$ von der Konzentration unabhängig ist. Die hierauf zielenden Feststellungen waren nötig, weil bei den Salzlösungen der sehr schwachen Säuren, die zur Untersuchung kamen, (Oximidodiketohydrinden hat nach Barth[2]) die Konstante $k = 10^{-6} \cdot 1{,}8$; Äthylisatoxim[3]) ist eine äußerst schwache Säure) Einflüsse wie Hydrolyse sowie Zersetzung durch Kohlensäure namentlich bei stärkeren Verdünnungen mehr oder weniger große Abweichungen veranlassen konnten.

Es wurden daher sowohl wässrige wie alkoholische Salzlösungen in verschiedener Verdünnung und mit verschieden großen Überschüssen an Base spektralphotometrisch untersucht, insbesondere eine wässrige Kaliumsalzlösung des Oximidodiketohydrinden, ferner eine alkoholische Kaliumsalzlösung des Äthylisatoxims sowie alkoholische Natriumsalzlösungen des Paranitrobenzaldoxims und der beiden stereoisomeren Benzilmonoxime. Bei diesen Bestimmungen des molekularen Extinktionskoeffizienten ε_c ergaben sich folgende Resultate:

[1]) Ann. d. Phys. (4), **12**, 984 (1903).
[2]) Barth, Dissertation, Würzburg 1901, S. 66.
[3]) Hantzsch und Barth, Berl. Ber. **35**, 221.

1) Oximidodiketohydrinden in Alkohol und sein Kaliumsalz in Wasser:

Konzentration (c):	Oxim selbst in Alkohol		Kaliumsalz des Oximidodiketohydrinden in Wasser: (bei gewöhnlicher Temperatur, 18–20° C).														
			gelbe Hg-Linie				grüne Hg-Linie				blaue Hg-Linie				violette Hg-Linie			
	blaue Hg-Linie	violette Hg-Linie	ohne Überschuß	+ 4 Mol K	+ 10 Mol. K	+ 20 Mol. K	ohne Überschuß	+ 4 Mol. K	+ 10 Mol. K	+ 20 Mol. K	ohne Überschuß	+ 4 Mol. K	+ 10 Mol. K	+ 20 Mol. K	ohne Überschuß	+ 4 Mol. K	+ 10 Mol. K	+ 20 Mol K
$n/_{10}$	—	—	51,4	—	—	—	76,6	—	—	—	36,7	—	—	—	—	—	—	—
$n/_{20}$	—	—	—	—	—	—	76,7	—	—	—	—	—	—	—	173,2	—	—	—
$n/_{50}$	—	—	50,1	—	—	—	77,7	—	—	—	37,3	—	—	—	—	—	—	—
$n/_{100}$	89,0	86,1	49,9	50,4	—	—	76,6	76,6	—	—	37,3	36,7	—	—	—	—	—	—
$n/_{200}$	89,0	83,8	—	—	—	—	75,2	—	—	—	—	—	—	—	166,5	—	—	—
$n/_{500}$	—	—	46,4	47,7	49,5	—	73,5	75,5	76,6	—	38,4	36,6	36,7	—	—	163,3	—	—
$n/_{1000}$	—	—	43,5	47,3	49,6	49,6	69,7	75,3	77,2	77,3	38,3	36,9	—	37,0	158,6	—	166,3	168,7
$n/_{2000}$	—	—	42,7	—	—	—	66,6	—	—	—	39,1	—	—	—	157,0	—	—	—
$n/_{5000}$	—	—	36,6	—	47,9	49,6	61,4	—	74,7	76,4	41,6	—	36,6	36,6	150,1	—	166,8	166,6

2) Äthylisatoxim und sein Kaliumsalz in Alkohol:

Konzentration (c):	Äthylisatoxim in Alkohol		Äthylisatoxim in Alkohol + Kaliumäthylat			
	blaue Hg-Linie	violette Hg-Linie	blaue Hg-Linie		violette Hg-Linie	
			+ 2 Mol. K	+ 10 Mol. K	+ 2 Mol. K	+ 10 Mol. K
$n/_{100}$	—	—	—	110,1	468,4	468,4
$n/_{200}$	127,8	—	111,6	109,8	—	—
$n/_{400}$	126,0	502,6	111,1	109,8	486,8	—
$n/_{1000}$	—	494,8	119,0	111,5	—	471,1
$n/_{2000}$	129,4	512,5	123,9	120,6	503,8	494,8

3) α-Paranitrobenzaldoxim (Antialdoxim) und sein Natriumsalz in Alkohol.

Konzentration (c)	Antialdoxim in Alkohol		Antialdoxim in Alkohol + Natriumäthylat							
			blaue Hg-Linie				violette Hg-Linie			
	blaue Hg-Linie	violette Hg-Linie	+ 2 Mol. Na frische Lösung	+ 2 Mol. Na ältere Lösung	+ 10 Mol. Na	+ 20 Mol. Na	+ 2 Mol Na frische Lösung	+ 2 Mol Na ältere Lösung	+ 10 Mol. Na	+ 20 Mol. Na
$^n/_{10}$	0,76	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$^n/_{100}$	—	26,7	—	—	—	—	—	—	—	—
$^n/_{200}$	—	—	1854	1369	1877	—	—	—	—	—
$^n/_{500}$	—	—	—	839,7	—	—	—	3216	6717	—
$^n/_{1000}$	—	—	—	—	—	—	—	—	6730	—
$^n/_{2000}$	—	—	1366	248,1	—	1852	4758	—	—	—
$^n/_{5000}$	—	—	—	15,8	—	1836	—	52,8	—	—
$^n/_{10000}$	—	—	—	—	—	1803	—	—	—	6532

4) α-Benzilmonoxim (Synoxim) in Äther und dessen Natriumsalz in Alkohol.

Konzentration (c)	Synoxim in Äther	Synoxim in Alkohol + Natriumäthylat			
	violette Hg-Linie	blaue Hg-Linie		violette Hg-Linie	
		+ 2 Mol. Na	+ 10 Mol. Na	+ 2 Mol. Na	+ 10 Mol. Na
$^n/_{10}$	1,08	—	—	—	—
$^n/_{100}$	—	116,0	120,9	142,4	148,7
$^n/_{200}$	—	115,4	119,5	139,7	149,2
$^n/_{400}$	—	114,8	117,6	140,0	149,2
$^n/_{1000}$	—	106,3	112,0	126,7	138,7

5) γ-Benzilmonoxim (Antioxim) in Äther und dessen Natriumsalz in Alkohol.

Konzentration (c)	Antioxim in Äther	Antioxim in Alkohol + Natriumäthylat			
	violette Hg-Linie	blaue Hg-Linie		violette Hg-Linie	
		+ 2 Mol. Na	+ 10 Mol. Na	+ 2 Mol. Na	+ 10 Mol. Na
$^n/_{10}$	0,29	—	—	—	—
$^n/_{100}$	—	88,0	90,7	—	—
$^n/_{200}$	—	77,0	91,1	203,2	254,6
$^n/_{400}$	—	58,1	91,9	155,5	254,0
$^n/_{1000}$	—	40,1	89,0	96,6	227,2

Aus all diesen Messungen geht evident hervor, daß die Salzlösungen der schwachen Säuren, die zur Untersuchung gelangten, zwar bei stärkeren Konzentrationen (etwa bei $^n/_{10}$- bis $^n/_{100}$-Lösungen) schon bei geringen Überschüssen der Base optische Konstanz zeigen, daß aber bei stärkeren Verdünnungen, namentlich bei $^n/_{1000}$- bis $^n/_{10000}$-Lösungen, ganz bedeutende Abweichungen vom Beerschen Gesetz auftreten, wenn nicht große Überschüsse der betreffenden Base zugesetzt werden. Bei $^n/_{1000}$-Lösungen genügten meist 10 Mol. der Base auf 1 Mol. Säure, um diese Abweichungen vom Beerschen Gesetz annähernd zu unterdrücken; bei $^n/_{5000}$-Lösungen führte der Zusatz von 20 Mol. der Base beispielsweise bei der wässrigen Kaliumsalzlösung des Oximidodiketohydrindens sowie der alkoholischen Natriumsalzlösung des α-Paranitrobenzaldoxims annäherungsweise optische Konstanz herbei.

Diese Abweichungen vom Beerschen Gesetz bewegen sich stets vom Salztypus weg nach dem Säuretypus zu. Am deutlichsten tritt dies bei der wässrigen Kaliumsalzlösung des Oximidodiketohydrindens zutage:

	Gelbe Hg-Linie	Grüne Hg-Linie	Blaue Hg-Linie	Violette Hg-Linie
Salztypus ($C_9H_4NO_3K$) in Wasser	50,6	76,9	36,9	170,9
$^n/_{5000}$-Lösung ohne Überschuß der Base	36,6	61,4	41,6	150,1
Säuretypus ($C_9H_5NO_3$) in Alkohol	0	0	89,0	84,9

Die Stärke der Absorption nimmt hier in den Spektralgebieten, in denen die Säure weniger absorbiert als das Salz (Gelb, Grün, Violett), bei starken Verdünnungen mehr und mehr ab, in Blau dagegen, wo die Säure mehr absorbiert, zu. Bei den Salzlösungen des Paranitrobenzantialdoxims und Benzilantimonoxims, bei denen die Säure von den sichtbaren Strahlen überhaupt nur wenig verschluckt, ist bei stärkerer Verdünnung ohne Zusatz größerer Alkaliüberschüsse ein bedeutender Abfall der Absorption in Blau und Violett zu beobachten. Beim Äthylisatoxim dagegen absorbiert die Säure in Blau mehr als die Salzlösung (Säuretypus: 127,7, Salztypus: 110,3). Dementsprechend steigt die Absorption in Blau in den gegebenen Grenzen bei wachsender Verdünnung der Salzlösung des Äthylisatoxims.

Diese allmähliche Annäherung des Salztypus an den Säuretypus kann man auch bei den Ultraviolettphotographien genau verfolgen, namentlich wenn man $^n/_{10000}$-Lösungen verschieden große

Überschüsse der Base zusetzt. Es wurden in dieser Richtung eine Reihe von Untersuchungen angestellt, so bei der wässrigen Kaliumsalzlösung sowie bei den alkoholischen Lithium-, Natrium- und Kaliumsalzlösungen des Oximidodiketohydrindens, bei der alkoholischen Kaliumsalzlösung des Äthylisatoxims, ferner bei den alkoholischen Natriumsalzlösungen der beiden Benzilmonoxime. Im allgemeinen ergab sich, ähnlich wie bei den Extinktionsmessungen, daß bei diesen wässrigen und alkoholischen Alkalisalzlösungen bei $^n/_{100}$-Konzentration geringe Überschüsse der Base genügten; bei $^n/_{1000}$-Konzentration dagegen Zusätze von etwa 5 bis 10 Mol., bei $^n/_{10000}$-Konzentration Zusätze von 20 bis 100 Mol. Base wenn auch nicht in allen Fällen nötig, so doch mindestens zweckmäßig waren, um die das optische Bild störenden Einflüsse möglichst zu unterdrücken.

Diese mit stärkerer Verdünnung wachsenden Abweichungen vom Beerschen Gesetz sind auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. In erster Linie sind Hydrolyse bez. analoge Prozesse dafür verantwortlich zu machen. Mit wachsender Hydrolyse tritt naturgemäß Annäherung an den Säuretypus ein. Bei den Salzlösungen sehr schwacher Säuren können aber noch andere Momente hinzukommen, so Zersetzung durch Kohlensäure, wobei ebenfalls eine Abspaltung freier Säure, also wiederum ein Hinneigen zum Säuretypus eintreten muß. Letztere Erscheinung wurde vor allem bei den Salzlösungen des α-Paranitrobenzaldoxims (Antialdoxims) wahrgenommen. Lösungen, die ein paar Stunden gestanden hatten, zeigten hier, wenn der Überschuß der Base nur gering war, eine viel bedeutendere Abnahme der Absorption in Blau und Violett wie entsprechende frische Lösungen.

Bei Salzlösungen mittelstarker und schwächerer Basen, wie sie beim Oximidodiketohydrinden zur Untersuchung gelangten, sind naturgemäß besonders große Überschüsse an Base nötig, um optische Konstanz zu erreichen. Nähere Beobachtungen darüber wurden beim Dipropylaminsalz und beim Piperidinsalz des Oximidodiketohydrindens angestellt (vgl. S. 61).

Es ist ferner beachtenswert, daß auch in „indifferenten" Lösungsmitteln bei stärkeren Verdünnungen, namentlich bei $^n/_{10000}$-Lösungen, mehr oder weniger ausgedehnte Spaltungsvorgänge auftreten können, wobei ebenfalls die Salzkurve sich der Säurekurve nähert, die Salzbildung also eine unvollständige ist. Namentlich wurden solche Erscheinungen in Chloroformlösungen beobachtet, aber auch in ätherischen Lösungen.

Oximidodiketohydrinden und seine Salze in gelöstem Zustand.

A. Molekulargewichtsbestimmungen.

Um zu entscheiden, ob etwa Polymerisation als Ursache der auffallenden Farbunterschiede der Salzlösungen des Oximidodiketohydrindens mit in Frage käme, wurden Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen von typischer Farbe vorgenommen. Es wurden zu diesem Zwecke einesteils die roten Lösungen der Alkalisalze in Phenol, andernteils die grünen Lösungen des Silbersalzes in Pyridin untersucht.

Über das Verhalten der ersteren, insbesondere des Kalium- und Rubidiumsalzes, ist im 2. Teil der Arbeit (vgl. Molekulargrößen von Salzen in Phenol) eingehend berichtet. Erscheinungen von Polymerisation wurden bei denselben nicht beobachtet. Die rote Phenollösung des roten Natriumsalzes, dessen Untersuchung allerdings durch Schwerlöslichkeit beschränkt ist, verhält sich in größerer Verdünnung der roten Lösung der beiden genannten Salze analog.

Rotes Natriumsalz, $C_9H_4NO_3Na$, in Phenol.
(Rote Lösung). Mo[1]) = 197,1.

p[1])	v	Δ	M	i
0,2649	70,5	0,128	153,1	1,49

Das Molekulargewicht wurde also, wie bei dem Rubidium- und Kaliumsalz, in stärkerer Verdünnung (infolge von Dissoziation und Phenolyse) nicht unerheblich niedriger gefunden, als dem Einswert entspricht. Anzeichen von Polymerisation sind nicht vorhanden.

Bei den grünen Lösungen des Silbersalzes in Pyridin ist es vollkommen gleichgültig, ob man grünes oder rotes Silbersalz löst.

Die Untersuchungsergebnisse waren folgende, wobei als Konstante für Pyridin nach Walden und Centnerszwer[2]) 27,1 angenommen wurde.

[1]) p = die in 100 g Lösungsmittel befindliche Substanzmenge;
v = Anzahl Liter des Lösungsmittels, in denen ein Grammolekül der gelösten Substanz enthalten ist;
Δ = die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung;
Mo = theoretisches Molekulargewicht;
M = gefundenes Molekulargewicht;
$i = \frac{\text{theoretisches Molekulargewicht}}{\text{gefundenes Molekulargewicht}}$; $i = \frac{Mo}{M}$.

[2]) Walden und Centnerszwer, Zeitschr. phys. Chem. **55**, 325 (1906).

Rotes Silbersalz, $C_9H_4NO_3Ag$, in Pyridin.
(Grüne Lösung). Mo = 282,0.

p	Δ	M	i
1,115	0,101	299,1	0,94
2,806	0,258	294,7	0,95

Grünes Silbersalz, $C_9H_4NO_3Ag$, in Pyridin.
(Grüne Lösung). Mo = 282,0.

p	Δ	M	i
1,242	0,110	302,3	0,93
2,263	0,197	311,2	0,91

Die für das Molekulargewicht des Silbersalzes in Pyridin gefundenen Werte weichen zu wenig von der Einheit ab, als daß man eine Polymerie annehmen könnte.

Es verhalten sich demnach sowohl die roten phenolischen Lösungen der Alkalisalze wie auch die grünen Pyridinlösungen des Silbersalzes unimolekular.

B. Optische Untersuchung der Lösungen.

Die optische Untersuchung des Oximidodiketohydrindens und seiner Salze in Lösung ist bei der Mannigfaltigkeit der dabei auftretenden Farben einigermaßen kompliziert. Die Untersuchung der Lösungen auf ihre Farbe wurde zunächst mit dem Auge ausgeführt, indem Lösungen von bestimmter Konzentration bez. einer bestimmten Schichtendicke (unter Benutzung eines Baly-Rohres) auf ihren Farbton geprüft wurden. Es erwies sich dabei als zweckmäßig, $^n/_{100}$-Lösungen bei einer Schichtdicke von 100, 50 und 30 mm zu benutzen. Letztere beiden Schichtdicken liegen gerade im Bereiche der bei den meisten dieser Salzlösungen im sichtbaren Teil des Spektrums auftretenden Selektivabsorption, geben daher am besten die charakteristische Farbe an. Daran schlossen sich spektralphotometrische und photographische Bestimmungen.

Da Oximidodiketohydrinden eine recht schwache Säure ist, ($k = 10^{-6} \cdot 1.8$),[1]) so ergab sich, daß bei den optischen Untersuchungen der Salzlösungen, weniger bei $^n/_{100}$-Lösungen, wohl aber bei $^n/_{1000}$- und noch viel mehr bei $^n/_{10000}$-Lösungen eine vollkommene Salzbildung (und infolgedes eine optische Konstanz) erst erzielt

[1]) Barth, loc. cit., S. 66.

wird bei Zugabe von erheblichen Überschüssen der betreffenden Base. Dies gilt nicht bloß für wässrige und alkoholische Lösungen, sondern auch, wenn auch in geringerem Maße, für die sogenannten indifferenten Lösungsmittel. So ergab sich beispielsweise, daß einer ätherischen $^{n}/_{10000}$-Lösung des Oximidodiketohydrindens auf 1 Mol. der Säure 75—125 Mol. Dipropylamin zugesetzt werden müssen, um optische Konstanz zu erzielen; bei Zugabe von 25 Mol. erhält man eine Kurve, die zwischen dem Salztypus und dem Säuretypus steht; bei Zugabe von 50 Mol. ist der Salztypus annähernd, aber noch nicht vollkommen erreicht. Dabei gehört Dipropylamin schon zu den stärkeren Basen ($k = 10^{-3} \cdot 1{,}02$).[1]) Die stärksten Basen erzwingen die Salzbildung naturgemäß eher. Bei alkoholischen $^{n}/_{10000}$-Lösungen genügten 20 Mol. K-Äthylat oder Na-Äthylat.

Wo ein Überschuß an Base nicht angängig ist, kann man demnach zur Feststellung der Salzkurve nur solche Verdünnungen benutzen, die, sei es bei der Photographie, sei es bei der Bestimmung der Extinktion, keine erheblichen optischen Abweichungen von den entsprechenden Schichtdicken der nächst höheren Konzentration zeigen.

I. Die Säure und die Salze der stärksten Basen.

a) Bestimmung der molekularen Extinktion.

Konzentration (c)	**Oxim selbst in Alkohol**		**Kaliumsalz in Wasser** mit genügendem Überschuß der Base:						**Kaliumsalz in Methylalkohol** mit Überschuß der Base		
	Blaue Hg-Linie $^{1}/_{\lambda} =$ 2294	Violette Hg-Linie. $^{1}/_{\lambda} =$ 2475	Gelbe Hg-Linie. $^{1}/_{\lambda} =$ 1736		Grüne Hg-Linie. $^{1}/_{\lambda} =$ 1832		Blaue Hg-Linie. $^{1}/_{\lambda} =$ 2294	Violette Hg-Linie. $^{1}/_{\lambda} =$ 2475	Gelbe Hg-Linie $^{1}/_{\lambda} =$ 1736	Grüne Hg-Linie $^{1}/_{\lambda} =$ 1832	Blaue Hg-Linie $^{1}/_{\lambda} =$ 2294
	bei 20° C	bei 20° C	bei 20° C	bei 60° C	bei 20° C	bei 60° C	bei 20° C	bei 20° C	bei 20° C	bei 20° C	bei 20° C
$^{n}/_{10}$	—	—	51,4	57,7	76,6	79,8	36,7	—	—	—	—
$^{n}/_{20}$	—	—	—	—	76,6	—	—	173,2	—	—	—
$^{n}/_{50}$	—	—	50,1	—	77,7	—	37,3	—	—	—	—
$^{n}/_{100}$	89,0	86,1	50,4	58,7	76,6	79,4	36,7	—	70,4	71,4	—
$^{n}/_{200}$	89,0	83,8	—	—	—	—	—	—	70,4	70,4	56,8
$^{n}/_{500}$	—	—	49,5	—	76,6	—	36,7	—	—	—	—
$^{n}/_{1000}$	—	—	49,6	—	77,3	—	37,0	168,7	—	—	—
$^{n}/_{2000}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{n}/_{5000}$	—	—	49,6	—	76,4	—	36,6	166,6	—	—	—
Mittlerer Wert von $\frac{\varepsilon}{c}$	89,0	84,9	50,6	58,2	76,9	79,6	36,9	170,9	70,4	70,9	56,8

[1]) Bredig, Zeitschr. phys. Chem. **13**, 191, 322 (1894).

b) Festellung der Absorption durch Photographie (vgl. Tafel I u. II., S. 93 u. 94, am Schlusse der Arbeit).

Oximidodiketohydrinden selbst wurde nach sorgfältiger Reinigung, (die durch etwa 5—6maliges Umkristallisieren aus Eisessig oder durch Ausfällen des Oxims aus der wässrigen Lösung des reinen Kaliumsalzes mit Hilfe von verdünnten Säuren und nachfolgendes Umkristallisieren aus verd. Alkohol erzielt wird), sowohl in Alkohol wie in Essigester, ferner in Alkohol unter Zugabe von 20 Mol. bez. 200 Mol. Salzsäure photographiert. Als Vertreter der Salze der stärksten Basen wurden solche Salze gewählt, die im festen Zustand die tiefste Farbe (in gutkristallisierter Form dunkelblaugrün bis schwarzgrün) zeigen. Da Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalz in indifferenten Lösungsmitteln nicht genügend löslich sind, wurde das durch seine günstigen Löslichkeitsverhältnisse ausgezeichnete Tetrapropylammoniumsalz vorwiegend mit zur Untersuchung herangezogen. Die Absorptionskurve des Tetrapropylammonsalzes in Aceton und in Chloroform wurde für stärkere Verdünnungen durch die Absorptionskurve in Essigester, die sich ohne erhebliche Abweichung anschließt, ergänzt, da Aceton im ultravioletten Spektralgebiet selbst stark absorbiert und die Chloroformlösungen in stärkerer Verdünnung Abweichungen nach dem Säuretypus zu zeigten.

c) Bestimmung der Farbe durch das Auge und Absorptionsgrenzen:

Oximidodiketo-hydrinden	Konzentration $^{n}/_{100}$				
	Schicht 100 mm		Schicht 50 mm		Schicht 30 mm
	Absorptionsgrenze[1])	Farbe	Absorptionsgrenze	Farbe	Farbe
Oxim in Alkohol + 20 Mol. HCl	2198	gelb	2222	gelb	hellgrünlichgelb
Oxim in Essigester	2174	gelb	2198	gelb	hellgrünlichgelb
Oxim in Alkohol	2174	gelb	2198	gelb	hellgrünlichgelb
Rubidiumsalz in Phenolbenzol	1724	tiefrot	1818	rot	tieforangerot
Kaliumsalz in Wasser:	1667	tiefrot	1739	rot bis rotviolett	rotviolett
Kaliumsalz in Methylalkohol	1587	purpurrot	1653	violettrot	violett

[1]) Als Absorptionsgrenze ist notiert die Grenze der Absorption nach Ultrarot zu bz., im Falle von Selektivabsorption, die Grenze der Absorption auf der nach Ultrarot zu liegenden Seite des Bandes.

Oximidodiketo-hydrinden	Konzentration $^{n}/_{100}$				
	Schicht 100 mm		Schicht 50 mm		Schicht 30 mm
	Absorptionsgrenze	Farbe	Absorptionsgrenze	Farbe	Farbe
Tetrapropylammonsalz in Alkohol	1515	tiefviolett	1563	tiefindigoblau	blau
Tetrapropylammonsalz in Amylalkohol	1493	dunkelblauviolett	1555	tiefindigoblau	blau
Tetrapropylammonsalz in Chloroform	(1370)[1]	schwärzlich grün	1449	intensiv grün	blaugrün
Tetrapropylammonsalz in Aceton	(1235)[1]	schwärzlich grün	(1299)	intensiv grün	blaugrün

Oximidodiketohydrinden zeigt sowohl in der alkoholischen wie in der Essigesterlösung in einer Schichtendicke von etwa 3000 bis 4000 einer $^{n}/_{10000}$-Konzentration in dem Spektralgebiet $^{1}/_{\lambda} = 2200$ bis etwa 2550 auswählende Absorption. Dieser photographische Befund wird dadurch bestätigt, daß die Molekularextinktion $^{\varepsilon}/_{c}$ für die violette Quecksilberlinie ($^{1}/_{\lambda} = 2475$) nicht nur nicht größer, sondern sogar etwas kleiner ist als für die blaue Quecksilberlinie ($^{1}/_{\lambda} = 2294$), da letztere sich nahe dem Maximum der Selektivabsorption befindet ($^{\varepsilon}/_{c} = 89{,}0$ für Blau, 84,9 für Violett). Dieses Band der Säure ist indes nicht tief; und im Ultraviolett ist (abgesehen von einer schwachen Andeutung von Selektivabsorption zwischen 3800 und 4100) überhaupt kein irgendwie markantes Band bemerkbar.

Bei Salzbildung mit starken Basen tritt nun in allen Lösungsmitteln eine mehr oder weniger große, jedenfalls aber durchgreifende Veränderung des Absorptionstypus ein. Die Absorptionskurve und das Band im sichtbaren Teil des Spektrums werden erheblich nach Rot zu verschoben; und mit diesem Wandern des Bandes nach Rot zu tritt eine Farbvertiefung ein von dem Gelb der Säure aus über Orangerot, Rot, Purpurrot, Violett, Indigoblau, Blaugrün bis zu einem intensiven Dunkelgrün, der tiefsten Farbe, die überhaupt möglich ist. Im ultravioletten Spektralgebiet vollzieht sich gleichfalls bei Salzbildung mit starken Basen eine bedeutende Änderung der Absorption. Mit der Verschiebung der Kurve nach Rot zu öffnet sich sozusagen ein Band mit einem Maximum etwa bei $^{1}/_{\lambda} = 3000$. Von den roten nach den grünen Lösungen hin nimmt die Selektivabsorption im Ultraviolett zu. Die Kurve

[1] Die eingeklammerten Zahlen sind mit Hilfe von graphischer Extrapolation annäherungsweise festgestellt, da sie bereits außerhalb des Gebietes der Empfindlichkeit der benutzten photographischen Platten (englischen Spektralplatten) liegen.

der Phenollösung kann zwar in dieser Beziehung nur bedingt zur Beurteilung herangezogen werden, da Phenol selbst ein weites Gebiet im Ultraviolett absorbiert; indes zeigt auch die rotviolette wässrige Lösung eine weniger ausgeprägte Selektivabsorption im Ultraviolett wie die violetten bez. blauen Lösungen in Methylalkohol, Alkohol, Amylalkohol und namentlich die grüne Lösung in Essigester. Bei letzteren ist auch die ganze Kurve etwas, wenn auch nicht viel, weiter nach Rot zu verschoben. Insbesondere ist aber die Selektivabsorption im sichtbaren Teil des Spektrums bei der roten Phenollösung viel weniger ausgebildet als bei den tiefer gefärbten Salzlösungen. Bei letzteren sieht man ein scharf markiertes Band, während das Band der Phenollösung nur einem um 400 Schwingungszahlen nach Rot verschobenen Säureband gleicht.

Demnach zeigen die grünen Lösungen des Tetrapropylammonsalzes in indifferenten Lösungsmitteln, namentlich in Aceton und Essigester, das Maximum der Abweichung vom Säuretypus; sie repräsentieren also den äußersten Grenzzustand, der bei Salzbildung mit den stärksten Basen erfolgen kann. Die Farbe dieser grünen Lösungen entspricht der Farbe der wasserfreien gutkristallisierten Salze der stärksten Basen (Kalium-, Rubidium-, Cäsiumsalz, Tetramethyl-, Tetraäthyl-, Tetrapropylammonsalz) im festen Zustand. Lösungsmittel wie Phenol, Wasser und die Alkohole bewirken eine mehr oder minder große Annäherung an den Säuretypus; sie wirken also gewissermaßen als schwache Säuren: am meisten Phenol, dann Wasser, weniger Methylalkohol, noch weniger Äthylalkohol und Amylalkohol. Selbst Chloroform zeigt sich nicht ganz indifferent, läßt vielmehr einen schwach negativen Charakter erkennen.

Bei der wässrigen Kaliumsalzlösung wurde festgestellt, (vgl. Tabelle S. 61), daß mit Erhöhung der Temperatur eine Farbänderung auftritt, die bei Wiedererkalten der Lösung verschwindet. Man kann bereits mit dem Auge erkennen, daß eine rotviolette wässrige $^{n}/_{100}$-Lösung des Kaliumsalzes bei Erhitzen einen Farbton zeigt, der sich mehr dem Violett nähert. Dementsprechend erhöht sich die Molekularextinktion im Gebiet der gelben Quecksilberlinie ($^{1}/\lambda$ = 1736) von etwa 50 -51 bei 20° auf 58—59 bei 60°, nähert sich somit dem entsprechenden Extinktionskoeffizienten der violetten Methylalkoholösung (ε = 70). Die Absorption in Grün steigt bei der Erwärmung ebenfalls etwas, aber lange nicht so bedeutend, indem die grüne Quecksilberlinie ($^{1}/\lambda$ = 1832), bei gewöhn-

licher Temperatur nahe dem Maximum, bei 60° etwa in das Maximum der Absorption fällt. (Steigerung von 77 auf 80). Bei der Methylalkohollösung liegt die grüne Quecksilberlinie bereits jenseits des Maximums der Selektivabsorption, zeigt daher einen geringeren Wert ($\varepsilon/c = 71$). Auch alkoholische Lösungen der Alkalisalze zeigen eine Farbvertiefung bei Erwärmung. Konzentrierte alkoholische Lösungen des Kaliumsalzes sehen bei der Temperatur eines Kochsalz-Eis-Wasser-Gemisches blaurötlich aus, bei Erhitzung nahezu rein blau; die alkoholische Natriumsalzlösung bei niedriger Temperatur rotviolett, bei hoher Temperatur blau mit einem roten Schein. Hiermit steht wohl im Zusammenhang, daß man beim Eindampfen einer wässrigen Natriumsalzlösung bei höherer Temperatur ein grünes Natriumsalz erhält, also ein Natriumsalz von tieferer Farbe, während man durch Entziehung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgendes Trocknen zu einem rotvioletten Salz gelangt.

Um zu ermitteln, ob die elektrolytische Dissoziation einen wesentlichen Einfluß auf die Farbe habe, wurden ferner spektralphotometrische Messungen an wässrigen Kaliumsalzlösungen ausgeführt, einesteils ohne Überschuß, andernteils mit großem Überschuß an Kaliumionen (Zugabe von 100 bez. 400 Mol. Bromkalium).

Oximido-diketo-hydrinden-kalium-salz in Wasser	Molekularextinktion ε/c											
	gelbe Hg-Linie			grüne Hg-Linie			blaue Hg-Linie			violette Hg-Linie		
	ohne Überschuß	+ 100 Mol. KBr	+ 400 Mol. KBr	ohne Überschuß	+ 100 Mol. KBr	+ 400 Mol. KBr	ohne Überschuß	+ 100 Mol. KBr	+ 400 Mol. KBr	ohne Überschuß	+ 100 Mol. KBr	+ 400 Mol. KBr
$^n/_{100}$	49,9	49,5	49,5	76,6	75,5	76,6	37,3	37,2	36,2	—	—	—
$^n/_{200}$	—	47,7	48,6	75,2	74,5	75,5	—	—	—	166,5	164,1	166,3

Dieser Tabelle zufolge bewirkt die Zurückdrängung der Dissoziation durch Zugabe großer Überschüsse an Kaliumionen keine erhebliche Farbänderung.

II. Die Salze der mittelstarken und schwächeren Basen.

Als Vertreter der mittelstarken und schwächeren Basen wurden in erster Linie die primären und sekundären Amine herangezogen, namentlich Propyl-, Dipropyl-, Benzyl- und Dibenzyl-Amin, da deren Salze auch in indifferenten Medien löslich sind. Das Lithiumsalz, das im festen Zustande von den obengenannten Salzen der stärksten Basen vollkommen abweicht, indem letztere nur grüne Salze geben,

während ersteres nur in einer roten Form isoliert werden konnte, wurde auf sein Verhalten in Alkohol und Methylalkohol geprüft (vgl. Tafel III und IV, S. 95 u. 96, am Schluß der Arbeit).

Farbe und Absorptionsgrenzen:

a) in Alkoholen:

Oximidodiketohydrinden	Konzentration $^{n}/_{100}$: Schicht 100 mm		Schicht 50 mm		Schicht 30 mm
	Absorptionsgrenze	Farbe	Absorptionsgrenze	Farbe	Farbe
Lithiumsalz in Alkohol	1639	tiefrot	1695	rot	rotviolett
Dipropylaminsalz in Amylalkohol	1626	tiefrot	1709	purpurrot	rotviolett
Lithiumsalz in Methylalkohol	1613	purpurrot	1667	violettrot	violett
Dipropylaminsalz in Alkohol	1563	rotviolett	1639	violett	violett bis blauviolett

b) in indifferenten Lösungsmitteln:

Oximidodiketohydrinden	Konzentration $^{n}/_{100}$ Schicht 100 mm		Schicht 50 mm		Schicht 30 mm	Affinitätskonstante k der Base
	Absorptionsgrenze	Farbe	Absorptionsgrenze	Farbe	Farbe	
Dibenzylaminsalz in Chloroform	1709	tiefrot	1818	tieforangerot	bräunlichorange	
Dipropylaminsalz in Chloroform	1681	tiefrot	1739	rot	bräuolichorangerot	$k = 10^{-3} \cdot 1.02$
Benzylaminsalz in Chloroform	1667	tiefrot	1724	rot	bräunlichorangerot	$k = 10^{-5} \cdot 2.4$
Dipropylaminsalz in Essigester	1613	tiefrot	1709	rot	bräunlich rot	$k = 10^{-3} \cdot 1.02$
Propylaminsalz in Essigester	1613	tiefrot	1695	rot	bräunlich rot	$k = 10^{-4} \cdot 4.7$
Benzylaminsalz in Essigester	1587	tiefrot	1667	rot bis braunrot	braunrot	$k = 10^{-5} \cdot 2.4$
Dipropylaminsalz in Aceton	1515	dunkelbraun	1587	intensiv braunrot	braunrot	$k = 10^{-3} \cdot 1.02$

Aus diesen Ergebnissen ist zu ersehen, daß sich bei Salzbildung mit schwächeren Basen erheblich andere Absorptionsverhältnisse ergeben wie bei den Salzen der obengenannten stärksten Basen. Bereits wässrige Lösungen zeigen, wenigstens bei starken Kon-

zentrationen, für das Auge gewisse Unterschiede, wenn auch in engen Grenzen. Konzentrierte wässrige Lösungen des Rubidium- und Cäsiumsalzes neigen mehr nach Violett, konzentrierte wässrige Lithiumsalzlösungen mehr nach Rot zu, entsprechend dem Verhalten der Hydrate im festen Zustande (Rubidium- und Cäsiumsalz kristallwasserhaltig violett bis blauviolett; Lithiumsalz kristallwasserhaltig rot). Bei den methylalkoholischen Lösungen sind die Unterschiede nicht viel größer wie bei den wässrigen; dagegen zeigen die alkoholischen, noch mehr die amylalkoholischen Lösungen eine bedeutende Differenzierung zwischen dieser und jener Salzgruppe (vgl. Tafel III). Die Unterschiede im ultravioletten Spektralgebiete sind zwar unerheblich, um so bemerkenswerter aber im sichtbaren Teil des Spektrums. Die alkoholische Lithiumsalzlösung ist rot; ihr Band befindet sich etwa zwischen 1750 und 2150; die alkoholische Dipropylaminsalzlösung ist violett und absorbiert etwa zwischen 1640 und 2050 selektiv (vgl. Tafel IV), während die blaue alkoholische Tetrapropylammonsalzlösung eine auswählende Absorption etwa zwischen 1570 und 1920 zeigt. Beim Lithiumsalz ist ferner das Band im sichtbaren Teil des Spektrums weniger tief und weicht in seiner Form nicht wesentlich vom Säureband ab. Es erinnert in Lage und Gestalt an das Band der Rubidiumsalzlösung in Phenolbenzol (vgl. Tafel I, S. 93.) Das schwächer positive Lithium verhält sich also etwa wie das durch das negative Phenol geschwächte Rubidium.

Während nun aber die Salze der stärksten Basen in indifferenten Lösungsmitteln eine höhere Abweichung vom Säuretypus zeigen als in Alkohol, ist bei den Salzen der Amine das Umgekehrte der Fall. Die Folge ist eine große optische Verschiedenheit dieser beiden Salzgruppen in indifferenten Lösungsmitteln; erstere geben intensiv grüne Lösungen, letztere rote. Diese roten Lösungen können je nach der Stärke der Base und je nach der Größe und dem sonstigen Charakter des Atomkomplexes eine etwas größere oder geringere Farbvertiefung zeigen, sie haben aber alle bestimmte charakteristische Eigentümlichkeiten, die hauptsächlich auf ihrer weniger ausgeprägten Selektivabsorption beruhen. Im Ultraviolett ist das Band weniger tief, besonders bei den Essigesterlösungen sowie auch bei den ätherischen Lösungen (welch letztere beim Dipropylaminsalz in stärkeren Verdünnungen genauer untersucht wurden und ein den Essigesterlösungen analoges Bild gaben). Von der Schwingungszahl 3000 an nach dem sichtbaren Teil des

Spektrums zu hat die Absorptionskurve bei diesen roten Lösungen (sowohl in Essigester wie in Chloroform) einen der Säurekurve annähernd parallelen Verlauf; die Säurekurve erscheint nur sozusagen nach links unten verschoben, also einesteils nach Rot zu (um etwa 500 Schwingungen), andernteils im Sinne einer etwas stärkeren Absorption bei gleicher Schichtendicke. Die Selektivabsorption tritt dabei im sichtbaren Teil des Spektrums bei diesen roten Lösungen nicht deutlicher zutage wie bei der Säure selbst (vgl. Tafel III und IV, S. 95 und 96).

So bildet die Absorptionskurve der roten Lösungen der Aminsalze, wie sie beispielsweise und in besonders reiner Form durch die Kurve der Essigesterlösung des Dipropylaminsalzes repräsentiert wird, ein Mittelglied zwischen dem optischen Zustand der Säure einerseits und jenem „Grenzzustand" der grünen Lösungen der Salze der stärksten Basen in indifferenten Lösungsmitteln (vgl. Tafel V, S. 97). Eine einfache Folge der wenig ausgeprägten Selektivabsorption dieser Lösungen ist der Umstand, daß ihre Farbe etwas nach Braunrot zuneigt (vgl. ob. S. 17).

III. Verhalten des Oximidodiketohydrinden und seiner Silbersalze in Pyridinbasen.

Es wurde ferner der Einfluß von Lösungsmitteln basischen Charakters auf Oximidodiketohydrinden sowie auf dessen Silbersalz zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Als Lösungsmittel wurden Pyridin und Piperidin benutzt. Da Pyridin, erheblich weniger Piperidin, selbst im Ultraviolett absorbieren, wurden zur photographischen Prüfung der $^{n}/_{10000}$-Lösungen ätherische Lösungen von Oximidodiketohydrinden benutzt und nur soviel von der Base zugesetzt, als zur Erzielung eines konstanten Bildes unbedingt nötig war (vgl. Tafel VI, S. 98).

Absorptionsgrenzen und Farbe:

Oximido-diketo-hydrinden	Konzentration $^{n}/_{100}$					Affinitäts-konstante der Base (k)
	Schicht 100 mm		Schicht 50 mm		Schicht 30 mm	
	Ab-sorptions-grenze	Farbe	Ab-sorptions-grenze	Farbe	Farbe	
Oxim in Essigester	2174	gelb	2198	gelb	hellgrün-lich-gelb	
Oxim in Pyridin	2041	orange	2128	intensiv gelb	gelb	$10^{9} \cdot 2{,}28$
Oxim in Piperidin	1471	dunkel-braunrot	1515	braun-grün	blaugrün	$10^{3} \cdot 1{,}58$

Oximido-diketo-hydrinden	Konzentration $^n/_{100}$					Affinitäts-konstante der Base (k)
	Schicht 100 mm		Schicht 50 mm		Schicht 30 mm	
	Ab-sorptions-grenze	Farbe	Ab-sorptions-grenze	Farbe	Farbe	
Silbersalz in Pyridin	(1333)[1])	schwarzgrün	(1408)	intensiv grün	intensiv grün	
Silbersalz in Piperidin	(1316)	dunkel-schwarzgrün	(1370)	intensiv grün	intensiv grün	

Durch Zusatz von Salzsäure werden die gelben alkoholischen Lösungen des Oximidodiketohydrinden in ihrer Farbe nur wenig verändert. Es tritt eine sehr geringe Zurückdrängung der Kurve nach Ultraviolett zu ein; der Typus der Kurve wird im übrigen nicht beeinflußt. Anders bei Lösung des Oxims in basischen Lösungsmitteln. Die sehr schwache Base Pyridin ($k = 10^{-9} \cdot 2{,}28$) bringt zwar eine geringe Änderung hervor, eine Verschiebung der Kurve um etwa 150 Schwingungen nach Rot zu; und es läßt sich aus den photographischen Aufnahmen soviel sicher erkennen, daß bei Salzbildung mit Pyridin höchstens eine kleine Andeutung eines Bandes im Ultraviolett (zwischen 3100 bis 3200) auftritt. Piperidin dagegen bewirkt eine eingreifendere Änderung, eine Änderung, die entsprechend dem stärker positiven Charakter des Piperidins ($k = 10^{-3} \cdot 1{,}58$) größer ist als bei den roten Lösungen der primären und sekundären Amine, ohne indes den Grenzzustand der grünen Lösungen des Tetrapropylammonsalzes zu erreichen. Im Ultraviolett tritt bei der Piperidinlösung ein Band auf etwa von demselben Charakter wie bei den roten Lösungen der Amine; die Verschiebung der Kurve und des Bandes im sichtbaren Teil des Spektrums ist dagegen bedeutender als bei jenen roten Lösungen, das Band befindet sich etwa zwischen 1550 und 1750, ist dabei aber nicht tiefer eingeschnitten wie das Säureband; es ist sozusagen ein um 650—700 Schwingungen nach Rot verschobenes Säureband (vgl. Tafel VI, S. 98). Im Zusammenhang mit dieser geringen Neigung zu Selektivabsorption bei großer Verschiebung des Bandes steht der schräge Verlauf der Kurve, die bei Salzlösungen mit ausgeprägter Selektivabsorption stets viel steiler gerichtet ist. Aus diesem Kurvenverlauf erklärt sich die eigentümliche Zweifarbigkeit, die diese Piperidinlösungen des Oximidodiketohydrinden in verschiedenen Schichtdicken aufweisen. Von einer $^n/_{100}$-Lösung in einer Schicht von 100 mm werden

[1]) Die eingeklammerten Zahlen sind durch Ergänzung der Kurven mittels graphischer Extrapolation annäherungsweise bestimmt.

alle Strahlen außer Rot und einem Teil des Gelb absorbiert; infolgedes erscheint die Lösung in dieser Schichtdicke dunkelbraunrot. Bei einer Schicht von 30—40 mm derselben Lösung dagegen macht sich die Selektivabsorption geltend; das Maximum derselben befindet sich etwa bei 1650, also im Gebiet des Gelb. Demnach wäre eine blaue Farbe der Lösung zu erwarten. Die Farbe wird aber ferner dadurch beeinflußt, daß infolge des schrägen Verlaufs der Kurve von den genannten Schichtdicken Violett und besonders auch Blau stärker absorbiert werden, was für sich einen gelben Farbton erzeugen würde. Es muß daher eine grüne bis blaugrüne Mischfarbe resultieren, wie sie in der Tat beobachtet wird. Die grüne Farbe wird also in diesem Falle durch andere Absorptionsbedingungen verursacht als z. B. bei den grünen Acetonlösungen des Tetrapropylammonsalzes, bei denen die Selektivabsorption in Rot die Ursache der grünen Farbe ist (vgl. ob., S. 64).

Im festen Zustand macht sich übrigens beim Piperidinsalz die Selektivabsorption in Gelb stärker bemerkbar, da dieses Salz in schönen blauen Kristallen isoliert werden kann.

Während wir oben sahen, daß Lösungsmittel von sauerm Charakter wie z. B. Phenol, in geringerem Grade auch Wasser, die optische Verschiebung bei Salzbildung mit starken Basen nach dem Säuretypus zu zurückdrängen, wirken also basische Lösungsmittel im umgekehrten Sinn. Dies zeigt sich auch bei der Einwirkung von Pyridin und Piperidin auf das Silbersalz. Das Silbersalz verhält sich im festen Zustand „amphoter", neigt aber mehr nach der roten Seite zu, indem das rote Salz stabil, das grüne labil ist. Es genügt jedoch schon die Addition des schwach basischen Pyridinmoleküls, um ein beständiges grünes Produkt zu erzielen. Dementsprechend zeigen die Lösungen des roten oder grünen Silbersalzes in Pyridin tief grüne Lösungen, deren Absorptionsverhältnisse denen der stärksten Basen in indifferenten Lösungsmitteln analog sind. Während also das Rubidium durch Addition von Phenol in seiner Kraftentfaltung erheblich gehindert wird, wird umgekehrt der Einfluß des Silbers durch positive Moleküle wie Pyridin und Piperidin so gestärkt, daß die Wirkung dieser vereinigten Atomkomplexe der von den stärksten Basen annähernd gleichkommt.

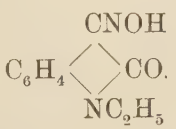
IV. Saure Salze.

Als Repräsentant der sauern Salze wurde das saure Cäsiumsalz in Methylalkohol photographisch untersucht (vgl. Tafel VI, S. 98). Das

optische Verhalten des sauern Cäsiumsalzes steht naturgemäß in der Mitte zwischen dem Säuretypus und ausgesprochenen Salztypus. Dasselbe zeigt in Methylalkohol ebenso wie das neutrale Kaliumsalz in Methylalkohol eine auswählende Absorption mit einem Maximum etwa bei der Schwingungszahl 1800. Indes ist das Band nur angedeutet; und das Niveau des Bandes liegt höher; die Absorption in Grün und Gelb ist also geringer wie beim Neutralsalz. Auch im ultravioletten Spektralgebiet ist die Bandbildung nur unvollkommen. Der Kurvenverlauf bedingt auch hier eine Zweifarbigkeit, wenn auch nicht so ausgesprochen wie beim Piperidinsalz. Eine Schichtdicke von 100 mm einer $^n/_{100}$-Lösung absorbiert alle Strahlen außer Rot und Gelb bis etwa zur Schwingungszahl 1667; die Folge ist eine intensiv braunrote Farbe; eine Schichtdicke von 50 mm läßt dagegen alle Strahlen hindurch von der Schwingungszahl 2222 an; absorbiert also in der Hauptsache nur Violett und etwas Blau, müßte also grünlichgelb bez. gelb erscheinen, in der Tat sehen dünnere Schichten der Lösung grünlichgelb aus; sie zeigen allerdings daneben einen rötlichen Schimmer, der offenbar von einer partiellen Absorption im Gebiet um 1800 seinen Ursprung hat.

Die geringere Neigung der sauern Salze zur Selektivabsorption hat zur Folge, daß dieselben im festem Zustande nach Braun hinneigende Mischfarben zeigen (s. Lithiumsalz bräunlichorange, s. Natriumsalz rostfarben, s. Kalium-, s. Rubidium-, s. Cäsiumsalz braunrot bis braun). Auch die wässrigen Lösungen der sauern Salze zeigen eine bräunlichrote Farbe.

Äthylisatoxim.



Das Äthylisatoxim wurde durch Oximierung von Äthylpseudoisatin (das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik freundlichst zur Verfügung gestellt wurde) nach der Angabe von v. Baeyer[1]) hergestellt.

Das Äthylisatoxim kristallisiert in Form von gelben Nadeln. Das Gelb zeigt einen leichten Stich ins Grüne. Schmelzpunkt 161°. Das Oxim löst sich leicht in Alkohol und Aceton mit

[1]) v. Baeyer, Berl. Ber. **16**, 2196 (1883).

gelber Farbe. In Pyridin, ebenso in Piperidin, löst sich das Oxim mit dunkelgelber Farbe. Die Salze desselben, zum Teil von Barth[1]) analysiert, sind alle gelb. Das Silbersalz weicht in bezug auf den Farbton kaum vom Oxim ab; die Alkalisalze (Na-, K-, Rb-Salz) zeigen dagegen einen tieferen Farbton (dunkelgelb bis gelborange je nach der Korngröße). Die Farbe der einzelnen Alkalisalze ist annähernd dieselbe. Der Methylester kristallisiert in gelben Nadeln etwa von der Farbe des freien Oxims.

Optische Untersuchung.

Das freie Oxim wurde in alkoholischer Lösung untersucht, ferner unter Zugabe von alkoholischer Salzsäure (20 bez. 200 Mol. HCl auf 1 Mol. Oxim) sowie andrerseits unter Zugabe von überschüssigem Kaliumäthylat (bei $^{n}/_{20}$- bis $^{n}/_{100}$-Lösungen 2 Mol., bei $^{n}/_{200}$- bis $^{n}/_{1000}$-Lösungen 10 Mol., bei $^{n}/_{2000}$- bis $^{n}/_{10000}$-Lösungen 20 Mol. K-Äthylat auf 1 Mol. Oxim). Die alkalischen Lösungen müssen für jede Messung frisch hergestellt werden.

Messung der molekularen Extinktion $^{\varepsilon}/_{c}$.

Konzentration (c)	Oxim selbst in Alkohol			Oxim in Alkohol + Kaliumäthylat in genügend. Überschuß		
	Blaugrüne Wasserstofflinie $^{1}/_{\lambda}$ 2050	Blaue Hg-Linie $^{1}/_{\lambda}$ = 2294	Violette Hg-Linie $^{1}/_{\lambda}$ = 2475	Blaugrüne Wasserstofflinie $^{1}/_{\lambda}$ = 2050	Blaue Hg-Linie $^{1}/_{\lambda}$ = 2294	Violette Hg-Linie $^{1}/_{\lambda}$ = 2475
$^{n}/_{50}$	6,33	—	—	—	—	—
$^{n}/_{100}$	—	—	—	22,6	110,1	468,4
$^{n}/_{200}$	—	127,8	—	—	109,8	—
$^{n}/_{400}$	—	126,0	502,6	—	109,8	—
$^{n}/_{1000}$	—	—	494,8	—	111,5	471,1
$^{n}/_{2000}$	—	129,4	512,5	—	—	—
Mittlerer Wert von $\frac{\varepsilon}{c}$	6,33	127,7	503,3	22,6	110,3	469,7

Sowohl aus den Messungen des Extinktionskoeffizienten für verschiedene Gebietsteile des sichtbaren Spektrums, als auch aus der photographischen Bestimmung der Absorption (vgl. Tafel VII, S. 99) geht hervor, daß, wenn auch die Farbänderung durch Salzbildung

[1]) Barth, Diss., Würzburg 1901, S. 69.

beim Äthylisatoxim nicht so in die Augen springt wie bei den übrigen Oximidoketonen, immerhin eine erhebliche Änderung der Absorption vor sich geht. Daß bei Zusatz von Alkali zu einer alkoholischen Lösung des Äthylisatoxims eine Farbvertiefung eintritt, kann zwar bereits mit bloßem Auge wahrgenommen werden, indem eine gelbe $^n/_{20}$-Lösung des freien Oxims durch Zusatz von überschüssigem Kaliumäthylat einen dunkelgelben (bis gelborangen) Farbton annimmt. Präziser aber ergibt sich diese Farbvertiefung aus der Tatsache, daß die Molekularextinktion im Gebiet der blaugrünen Wasserstofflinie ($^1/_\lambda = 2050$) bei Salzbildung von 6,33 auf 22,6 steigt, sich also reichlich verdreifacht. Die Beobachtung, daß umgekehrt die Absorption im Gebiet der blauen Hg-Linie ($^1/_\lambda = 2294$) bei der Salzlösung etwas geringer ist wie bei der Lösung des freien Oxims (110,3 bez. 127,7) und im Gebiet der violetten Hg-Linie ($^1/_\lambda = 2475$) nur wenig von einander abweicht (503,3 und 469,7), steht in Übereinstimmung mit dem Verlauf der auf photographischem Wege erhaltenen Absorptionskurven. Die Salzkurve, bei größeren Schichtdicken mehr nach Rot zu verschoben, zeigt etwa bei der Schwingungszahl 2200 eine Andeutung von Selektivabsorption, schneidet, offenbar im Zusammenhang mit dieser Erscheinung, die Säurekurve bei 2250, um letztere etwa im Gebiet die violetten Hg-Linie abermals zu treffen. Es ergibt sich daraus, daß die Absorption im Gebiet der blauen Hg-Linie ($^1/_\lambda = 2294$) beim Salz geringer sein muß als bei der freien Säure.

Markanter ist die Änderung der Kurve durch Salzbildung im Ultraviolett. Zwar läßt auch die Säurekurve bereits zwei Bänder erkennen; dieselben sind aber nicht sehr ausgeprägt; die Salzkurve dagegen zeigt ein breites und tiefes zweiteiliges Band zwischen 2900 und 3800. Dieses Doppelband erscheint im Vergleich zu den beiden Säurebändern nach dem sichtbaren Teil des Spektrums zu verschoben.

Salzbildung wirkt also auch beim Äthylisatoxim, wenn auch nicht so stark wie bei den übrigen ringförigen Oximidoketonen, bathochrom und beeinflußt auch im übrigen die Absorptionskurve, hauptsächlich im Sinne einer ausgeprägteren Selektivabsorption. Salzsäure andrerseits, zu alkoholischen Lösungen des Äthylisatoxims zugesetzt, wirkt (wie bei konzentrierteren Lösungen bereits mit dem Auge erkennbar ist) zwar etwas hypsochrom, verändert aber sonst den Typus der Säurekurve nicht.

Die stereoisomeren Benzilmonoxime.

Das α-Benzilmonoxim (Benzilsynmonoxim) wurde nach der Methode von Auwers und Siegfeld[1]) dargestellt, das γ-Benzilmonoxim (Benzilantimonoxim) nach Auwers und V. Meyer.[2])

Das Synmonoxim[3]), $C_6H_5 \cdot C(NOH) - C(O) \cdot C_6H_5$,

kristallisiert in Gestalt von weißen Schüppchen mit starkem Oberflächenglanz. Nach mehrfachem Umkristallisieren (aus verdünntem Alkohol) zeigt es den Schmelzpunkt 137—138°.

Das Antimonoxim, $C_6H_5 \cdot C(HON) - C(O) \cdot C_6H_5$,

kristallisiert aus Benzol in Form von farblosen kristallbenzolhaltigen Nadeln. Der Benzolgehalt der Nadeln beträgt, wie bereits Auwers und Meyer angeben, $^1/_2$ Mol. Benzol, das aber leicht (bereits beim Liegen an der Luft) abgegeben wird.

Bestimmung des Kristallbenzolgehaltes: 8.9872 g benzolhaltiges Antimonoxim hatten einen Gewichtsverlust von 1.3087 g = 14.6 %. Benzolgehalt berechnet für $^1/_2$ Mol. Benzol 14,8 %.

Das benzolfreie Benzilmonoxim sieht weiß aus; Schmelzpunkt 113°.

Das Natriumsalz beider Monoxime sieht orangegelb aus: eine Farbdifferenz beider Salze im festen Zustande war nicht sicher zu konstatieren. Dagegen weichen die Silbersalze in der Farbe ab: das Silbersalz des Synoxims ist (in reinem Zustande) tiefer gefärbt (gelb bis bräunlichgelb) als das Silbersalz des Antioxims (gelblichweiß). Allerdings ist die Bestimmung der Farbe der beiden Silbersalze durch ihre leichte Zersetzlichkeit erschwert.

Optische Untersuchung.

Die freien Oxime wurden sowohl in ätherischer wie in alkoholischer Lösung untersucht. Bei der Untersuchung der alkalischen Lösungen erwies sich bei stärkeren Verdünnungen ein erheblicher Überschuß an Alkali als notwendig, um optisch konstante Werte zu erhalten. Es ergab sich als zweckmäßig, bei $^n/_{10}$- bis $^n/_{100}$-Lösungen 1—2 Mol.,

[1]) Auwers und Siegfeld, Berl. Ber. **26**, 792 (1893).

[2]) Auwers und V. Meyer, Berl. Ber. **22**, 542 (1889); vgl. auch Auwers und Meyer, Berl. Ber. **22**, 709 (1889).

[3]) Vgl. Beckmann und Sandel, Ann. Chem. 296, S. 279 (1897).

bei $^{n}/_{200}$- bis $^{n}/_{1000}$-Lösungen 5—10 Mol., bei noch stärkeren Verdünnungen 20—100 Mol. Natriumäthylat zuzufügen. Nur ganz frisch bereitete Lösungen sind zur optischen Untersuchung geeignet.

Messung der molekularen Extinktion $\frac{\varepsilon}{c}$.

Benzilmonoxime	Oxime selbst in Äther		Oxime in Alkohol + Natriumäthylat (in genügendem Überschuß)					
	Violette Hg-Linie $^{1}/_{\lambda} = 2475$		Grüne Hg-Linie $^{1}/_{\lambda} = 1832$		Blaue Hg-Linie $^{1}/_{\lambda} = 2294$		Violette Hg-Linie $^{1}/_{\lambda} = 2475$	
	Antioxim	Synoxim	Antioxim	Synoxim	Antioxim	Synoxim	Antioxim	Synoxim
$^{n}/_{10}$	0,29	1,08	0,97	2,25	—	—	—	—
$^{n}/_{100}$	—	—	—	—	90,7	120,9	—	148,7
$^{n}/_{200}$	—	—	—	—	91,1	119,5	254,6	149,2
$^{n}/_{400}$	—	—	—	—	91,9	117,6	254,0	149,2
$^{n}/_{1000}$	—	—	—	—	89,0	112,0	227,2	138,7
Mittelwert für $\frac{\varepsilon}{c}$	0,29	1,08	0,97	2,25	91,2	119,3	254,3	149,0

In engen Grenzen ist ein Unterschied zwischen beiden Oximen bereits bei den freien Oximen in ätherischer Lösung vorhanden. Die Molekularextinktion für die violette Linie beträgt für das Antioxim nur 0,29, für das Synoxim 1,08, also das Drei- bis Vierfache. Die Absorptionsgrenze (vgl. Tafel VIII, S. 100) liegt bei einer Schichtdicke 100 einer $^{n}/_{10}$-Lösung für das Antioxim etwa bei 2550, für das Synoxim etwa bei 2471, für das letztere also etwa in der Gegend der violetten Quecksilberlinie. Beide Lösungen erscheinen noch in dieser Schichtdicke dem Auge annähernd farblos.

Ungleich präziser treten freilich die optischen Unterschiede in alkalischer Lösung hervor. Das Auge ist hier bereits imstande, einen Unterschied im Farbton äquimolekularer Lösungen zu konstatieren. Das Synoxim zeigt bei stärkeren Schichtdicken tiefere Farbtöne als das Antisalz. Folgende Tabelle möge dies veranschaulichen:

Absorptionsgrenzen und Farbe.

Benzilmonoxime	Konzentration	Schicht 100 mm		Schicht 50 mm		Schicht 30 mm	
		Absorptionsgrenze	Farbe	Absorptionsgrenze	Farbe	Absorptionsgrenze	Farbe
Antioxim in Alkohol + Na-Äthylat	$^{n}/_{10}$	1905	gelb-orange	1961	intensiv gelb	2000	gelb
Synoxim in Alkohol + Na-Äthylat		1818	tief-orange	1869	gelb-orange	1905	gelb-orange

Benzilmonoxime	Konzentration	Schicht 100 mm		Schicht 50 mm		Schicht 30 mm	
		Absorptionsgrenze	Farbe	Absorptionsgrenze	Farbe	Absorptionsgrenze	Farbe
Antioxim in Alkohol + Na-Äthylat	$^n/_{100}$	2128	gelb	2174	gelb	2247	grünlich gelb
Synoxim in Alkohol + Na-Äthylat		2000	dunkelgelb	2041	intensiv gelb	2151	gelb

Ein Blick auf die Ergebnisse der Extinktionsbestimmungen bei den alkoholischen Lösungen der Natriumsalze ergibt ferner einen charakteristischen Unterschied. In dem Spektralgebiet 1832—2475 steigt die Absorption beim Antioximsalz sehr steil an (von 0,97 auf 254,3), beim Synoximsalz weit weniger rapid (von 2,25 auf 149,0). Die Absorptionskurven müssen sich also schneiden und zwar erst jenseits der blauen Quecksilberlinie ($^1\lambda = 2294$), in deren Gebiet das Synoxim noch stärker absorbiert als das Antioxim (119,3 bez. 91,2). In der Tat zeigen die Absorptionskurven eine Kreuzung etwa bei 2320—2350. Im übrigen schneiden sich die Kurven im Ultraviolett noch zweimal; und das Absorptionsband erstreckt sich beim Synoxim auf ein größeres Wellengebiet als beim Antioxim. Das Synoxim zeigt also bei Salzbildung im ganzen etwas mehr Neigung zu Selektivabsorption wie das Antioxim. Während die Salzkurve des letzteren im sichtbaren Teil des Spektrums auch nicht eine Spur von selektiver Absorption erkennen läßt, ist beim Synoxim (etwa bei 2200) wenigstens eine Andeutung auswählender Absorption zu bemerken.

Aus diesen Beobachtungen bei den Benzilmonoximen geht hervor, daß bei stereoisomeren Verbindungen optische Verschiedenheiten auftreten können, namentlich bei Salzbildung. Immerhin sind die Unterschiede nicht bedeutend: und es ist bemerkenswert, daß sowohl Syn- wie Antibenzylmonoximsalz im Vergleich zum freien Oxim eine erhebliche Farbvertiefung zeigen (in stärkeren Konzentrationen eine Dämpfung um 550—650 Schwingungen).

Die stereoisomeren Paranitrobenzaldoxime.

Das α-Paranitrobenzaldoxim (Paranitrobenzantialdoxim) wurde nach Gabriel,[1]) das β-Paranitrobenzaldoxim (Paranitrobenzsynaldoxim) nach Goldschmidt und Kjellin[2]) dargestellt.

[1]) Gabriel, Berl. Ber. **16,** 520 (1883); Gabriel und Herzberg, Berl. Ber. **16,** 2000 (1883).

[2]) Goldschmidt und Kjellin, Berl. Ber. **24,** 2549 (1891).

Das Antialdoxim,

$$p = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\underset{HON}{\|}}{CH},$$

wird zweckmäßig aus verdünntem Alkohol umkristallisiert (bez. durch Zusatz von Wasser zu alkoholischen Lösungen). Man erhält es auf diese Weise in Form von feinen Nadeln. Die Farbe derselben ist zwar annähernd weiß, aber nicht reinweiß. Die Nadeln zeigen selbst nach sechsmaligem Umkristallisieren noch einen leicht gelblichen Schimmer.

Das Synaldoxim,

$$p = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{CH},$$

wurde aus Essigester umkristallisiert in Form von glänzenden Blättchen, deren Farbe nicht merklich von der des Antialdoxims abweicht.

Beide Aldoxime unterscheiden sich markant durch die Verschiedenheit des Schmelzpunkts, der beim Antialdoxim 129°, beim Synaldoxim 170° C beträgt, ferner durch die Verschiedenheit in der Löslichkeit. Das erstere löst sich beispielsweise in Alkohol und Äther viel leichter als das letztere.

Optische Untersuchung.

Die beiden Oxime wurden in ätherischer Lösung untersucht; außerdem das Antialdoxim in alkoholischer Lösung. Bei der Untersuchung der Natriumsalze wurden zur Erzielung größtmöglicher optischer Konstanz zur alkoholischen Lösung der Oxime auf Grund der Ergebnisse der Voruntersuchungen bei $^n/_{10}$- bis $^n/_{100}$-Lösungen 1—2 Mol., bei $^n/_{200}$- bis $^n/_{1000}$-Lösungen 10 Mol., bei noch stärkeren Verdünnungen 20 Mol. Natriumäthylat zugegeben. Da bei den $^n/_{10000}$-Lösungen, wie sich aus den Extinktionsbestimmungen ergab, selbst durch größeren Zusatz von Alkali, wenn auch eine annähernde, so doch keine vollkommene optische Konstanz erzielen läßt, so wurden bei Aufzeichnung der Absorptionskurven im Falle kleiner Abweichungen die Ergebnisse der Photographie von $^n/_{1000}$-Lösungen als maßgebender betrachtet wie die von $^n/_{10000}$-Lösungen in entsprechender Schichtdicke. Es erwies sich ferner als notwendig, die optischen Unter-

suchungen dieser alkalischen Lösungen sofort nach deren Herstellung (mittels stets frisch bereitetem Natriumäthylat) auszuführen.

Bestimmung der molekularen Extinktion ε/c.

Paranitrobenzaldoxime	Oxime selbst in Alkohol		Oxime selbst in Äther		Oxime in Alkohol + Natriumäthylat (in genügendem Überschuß)							
	Blaue Hg-Linie	Violette Hg-Linie	Violette Hg-Linie $^1/\lambda = 2475$		Gelbe Hg-Linie $^1/\lambda = 1736$		Grüne Hg-Linie $^1/\lambda = 1832$		Blaue Hg-Linie $^1/\lambda = 2294$		Violette Hg-Linie $^1/\lambda = 2475$	
Konzentration (c)	Antioxim		Antioxim	Synoxim	Antioxim	Synoxim	Antioxim	Synoxim	Antioxim	Synoxim	Antioxim	Synoxim
$^n/_{10}$	0,76	—	—	—	0,72	—	2,70	—	—	—	—	—
$^n/_{20}$	—	—	—	—	0,67	—	2,69	—	—	—	—	—
$^n/_{100}$	—	26,7	25,2	23,1	—	7,17	2,59	22,1	—	—	—	—
$^n/_{200}$	—	—	—	—	—	6,72	—	21,9	1877	1780	—	—
$^n/_{500}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6717	5953
$^n/_{1000}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6730	5858
$^n/_{2000}$	—	—	—	—	—	—	—	—	1852	1732	—	—
$^n/_{5000}$	—	—	—	—	—	—	—	—	1836	1611	—	—
$^n/_{10000}$	—	—	—	—	—	—	—	—	1803	1507	6532	5294
Mittlerer Wert von $\frac{\varepsilon}{c}$	0,76	26,7	25,2	23,1	0,69	6,94	2,66	22,0	1864	1756	6723	5905

Die Messungen mit dem Spektralphotometer geben ein mit den Ergebnissen der Photographie (vgl. Tafel IX, S. 101) übereinstimmendes Resultat: Die Lösungen der beiden Paranitrobenzaldoxime absorbieren etwas, wenn auch nicht sehr beträchtlich, im Gebiet des Violett; im Blau nur noch sehr wenig. Die Stärke der Absorption ist für die violette Hg-Linie ($^1/\lambda = 2475$) bei den ätherischen Lösungen beider Oxime nicht erheblich verschieden; für das Antioxim $\frac{\varepsilon}{c} = 25{,}2$, für das Synoxim $\frac{\varepsilon}{c} = 23{,}1$. Dementsprechend zeigt eine ätherische $^n/_{10}$-Lösung des Paranitrobenzantialdoxims in einer Schicht von 100 mm eine schwach grünlich gelbe Farbe; in 50 mm ist sie annähernd farblos, in 30 mm farblos. Die alkoholische Lösung des Antioxims weicht in bezug auf die Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums nicht viel von der ätherischen Lösung ab. Das 5 mal umkristallisierte Produkt verhielt sich in bezug auf die Größe der molekularen Extinktion für Violett und Blau sowie auch photographisch genau so wie das 3 mal umkristallisierte Oxim.

Die Absorptionskurven der beiden Oxime sind zwar nicht voll-

kommen identisch, aber doch sehr ähnlich. Die Unterschiede der beiden Kurven sowie die Abweichungen in den spektralphotometrischen Messungen sind so gering, daß sie kaum das Bereich der Fehlergrenzen überschreiten.

Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei Salzbildung. Die Lösungen der beiden stereoisomeren Oxime in Alkohol unter Zusatz von überschüssigem Natriumäthylat zeigen so deutliche Unterschiede, daß hier von einer optischen Identität nicht mehr die Rede sein kann. Der Unterschied in der Farbe der Lösungen läßt sich bereits mit bloßem Auge erkennen, wie aus folgender Übersicht hervorgeht.

Absorptionsgrenzen und Farbe.

Paranitro-benzaldoxime	Konzentration	Schicht 100 mm		Schicht 50 mm		Schicht 30 mm	
		Absorptionsgrenze	Farbe	Absorptionsgrenze	Farbe	Absorptionsgrenze	Farbe
Antioxim in Alkohol + Na-Äthylat	$^n/_{10}$	1818	rotorange	1869	orange	1905	gelborange
Antioxim in Alkohol + Na-Äthylat	$^n/_{100}$	1961	goldgelb	2000	intensiv gelb	2041	intensiv gelb
Synoxim in Alkohol + Na-Äthylat		1835	orange	1887	goldgelb	1923	intensiv gelb

Die alkalische $^n/_{100}$-Lösung des Synoxims zeigt also in Schichten von 100 mm und 50 mm einen tieferen Farbton als das Antioxim in entsprechender Schichtdicke. Dementsprechend wurde die Molekularextinktion für die gelbe und grüne Quecksilberlinie beim Synoxim bedeutend größer gefunden wie beim Antioxim, für die gelbe Linie zehnmal so groß (6,9 und 0,69), für die grüne Linie über acht mal so groß (22,0 und 2,66). Umgekehrt absorbiert die Salzlösung des Antioxims in Blau und in Violett mehr als die des Synoxims. Mit diesen Ergebnissen stimmt der photographische Befund überein: die Absorptionskurven kreuzen sich, indem die Absorptionsgrenze des Synoximsalzes in größeren Schichtendicken weiter nach Rot zu verschoben ist, wodurch die obenerwähnte tiefere Farbe erzeugt wird, während andrerseits das zwischen den Schwingungszahlen 2500 bis 3100 liegende Maximum der Selektivabsorption beim Antioximsalz größer ist. Der Kreuzungspunkt beider Kurven liegt etwa bei 2230 bis 2250; daher ist die Absorption im Gebiet der blauen Quecksilberlinie ($^1/_\lambda = 2294$) bei beiden Lösungen nicht sehr verschieden (1864 bez. 1756), während im Gebiet der violetten Queck-

silberlinie ($^1/_\lambda = 2475$), die bereits nahe dem Absorptionsmaximum beider Kurven liegt, die Differenz größer ist (6723 bez. 5905).

Obgleich jedoch Unterschiede zwischen der Salzkurve des Syn- und Antioxims bestehen, so haben beide Salze doch die gemeinsame Eigentümlichkeit gegenüber dem freien Oxim eine beträchtliche Farbvertiefung aufzuweisen (Differenz der Absorptionsgrenzen bei stärker konzentrierten Lösungen 500 bis 650 Schwingungen).

Molekulargrößen von Salzen in Phenol.

Eykman gab für Phenol die molekulare Gefrierpunktserniedrigung (bezogen auf 100 g Lösungsmittel), die nach dem van't Hoffschen Gesetz etwa 75 beträgt, auf 74 an,[1]) beobachtete aber bereits mehrere Abweichungen von dieser Größe.[2]) Insbesondere fanden Eykman, ferner Paternó[3]), Bruni[4]), Robertson[5]) für die Kohlenwasserstoffe, noch ausgeprägter für die Fettsäuren und aromatischen Säuren, niedrigere Werte als 74 und überdies eine weitere Abnahme der Molekulardepression mit steigender Konzentration. Andrerseits konnte Eykman bei verschiedenen Ketonen, Paternó bei mehreren schwachen Basen, Paternó sowie Robertson[6]) bei Estern mit mehr als einer Karboxalkylgruppe eine sehr hohe und mit der Konzentration steigende Gefrierpunktserniedrigung feststellen.

Was das Verhalten von Salzen in Phenol betrifft, so hat Riesenfeld[7]) Untersuchungen über den Molekularzustand von Jodkalium in Phenol angestellt. Er fand bei einer an Jodkalium gesättigten Phenollösung (0,0794 g KJ in 100 g Phenol) eine Gefrierpunktserniedrigung, die unter Zugrundelegung der Phenolkonstanten = 73 ein annähernd normales Resultat für das Molekulargewicht des Jodkaliums gab (170 statt 166). Das Äquivalentleitvermögen im wasserfreien Phenol steigt nach Riesenfeld bei Jodkalium mit abnehmender Konzentration stark an; es ist etwa der Quadratwurzel der Äquivalentkonzentration proportional. Demnach zeigt Jodkalium im wasserfreien Phenol das typische Verhalten eines schwachen Elektrolyten.

Aus den erwähnten Untersuchungen erhellt, daß man einen genaueren Einblick in die Verhältnisse der Molekulardepression eines

[1]) Eykman, Z. physik. Chem. **3,** 208 (1889).

[2]) Eykman, Z. physik. Chem. **4,** 509 (1889).

[3]) Paternó, Atti Acc. di Lincei. Rndct. 1896, I. Sem. 70—78. (Referat Berl. Ber. **29,** 543 [1897]).

[4]) Bruni, Gaz. chim. it. **28,** I, 249 (1898).

[5]) Robertson, P. W., J. Lond. Chem. Soc. Transact. **83,** 1425 (1903); **85,** 1617 (1904); **89,** 567 (1906).

[6]) Robertson, J. Lond. Chem. Soc. Transact. **87,** 1575 (1905).

[7]) Riesenfeld, Z. physik. Chem. **41,** 350 (1902).

Stoffes in Phenol nur gewinnen kann, wenn man die kryoskopischen Untersuchungen durch eine größere Zahl von Messungen auf ein möglichst großes Konzentrationsgebiet ausdehnt. Dementsprechend wurde bei jedem der Stoffe, die als Untersuchungsobjekt dienten, eine größere Anzahl von Messungen bei allmählich steigender Konzentration ausgeführt. Zur Untersuchung gelangten Tetramethylammoniumjodid, Dimethylaminchlorhydrid, Anilinchlorhydrid, Natriumacetat, ferner das Kalium- und das Rubidiumsalz des Oximidodiketohydrindens. Es wurden also Salze von Basen und Säuren verschiedener Stärke gewählt. Die Messungen wurden in der bekannten Weise mit dem Beckmannschen Apparat ausgeführt,[1]) unter Benutzung eines elektromagnetisch betriebenen Rührers.

Tetramethylammoniumjodid. Mo = 201,1.[2])
Präparat von Kahlbaum, über P_2O_5 getrocknet.

p	v	Δ	M	i
0,2051	92,7	0,112	135,5	1,48
0,4886	38,9	0,252	143,5	1,40
0,8304	22,9	0,409	150,2	1,34
1,5550	12,3	0,700	163,9	1,23
2,322	8,18	1,002	171,5	1,17
3,336	5,70	1,390	177,6	1,13
4,003	4,75	1,622	182,6	1,10
4,659	4,08	1,859	185,4	1,08

[1]) Vgl. Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen 1902.

[2]) Es wurden nachstehende Bezeichnungen benutzt:

p = die in 100 g Lösungsmittel befindliche Substanzmenge;

K = die auf 100 g Lösungsmittel bezogene molekulare Gefrierpunktserniedrigung, nach Eykman (loc. cit. S. 203) mit 74 angenommen;

Δ = die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung;

Mo = theoretisches Molekulargewicht;

M = gefundenes Molekulargewicht; $M = \frac{Kp}{\Delta}$.

$i = \frac{\text{theoretisches Molekulargewicht}}{\text{gefundenes Molekulargewicht}}$; $i = \frac{Mo}{M}$.

v = Anzahl Liter des Lösungsmittels, in denen ein Grammolekül der gelösten Substanz enthalten ist; $v = \frac{Mo}{10dp}$.

d = spezifisches Gewicht des Lösungsmittels. Das spezifische Gewicht des Phenols wurde mit 1,058 in Rechnung gezogen, Mittelwert einer Untersuchung von Kopp bei 32,9° (d = 1,0597) (Kopp, Lieb. Ann. **95**, 313), sowie einer Untersuchung von Ladenburg bei 46° (d = 1,0561) (Ladenburg, Berl. Ber. **7**, 1867 [1874]).

p	v	Δ	M	i
5,396	3,52	2,115	188,8	1,07
6,232	3,05	2,440	189,0	1,06
7,075	2,67	2,742	190,9	1,05
7,907	2,40	3,062	191,1	1,05
9,032	2,10	3,498	191,5	1,06
10,965	1,73	4,295	188,9	1,07
11,927	1,59	4,762	185,3	1,08

Natriumacetat. Mo = 82,1.
Präparat von Kahlbaum.

p	v	Δ	M	i
0.1815	41,8	0,288	46,6	1,75
0,2628	29,5	0,407	48,8	1,66
0,3771	20,5	0,517	54,0	1,51
0,4756	16,3	0,612	57,5	1,43
0,5804	13,3	0,717	59,9	1,37
0,6824	11,4	0,817	61,8	1,33
0,7868	9,68	0,917	63,5	1,30
0,8905	8,70	0,014	65,0	1,27
1,017	7,62	1,132	66,5	1,23
1,130	6,86	1,247	67,1	1,22
1,315	5,89	1,430	68,0	1,20
1,513	5,12	1,612	69,5	1,19
1,750	4,43	1,844	70,2	1,16
2,013	3,85	2,068	72,0	1,14
2,298	3,37	2,315	73,5	1,11
2,604	2,98	2,514	76,7	1,06
2,930	2,65	2,767	78,4	1,04
3,268	2,37	2,984	81,0	1,01
3,610	2,15	3,224	82,9	0,99
gesättigt etwa 3,9	etwa 2,0	3,467	etwa 83,0	etwa 0,99

Kaliumsalz des Oximidodikedohydrindens.
($C_9H_4NO_3K$). Mo = 213,2.

p	v	Δ	M	i
0,2505	80,8	0,138	134,3	1,59
0,4524	44,6	0,239	140,1	1,52
1,075	18,8	0,471	168,9	1,26

p	v	Δ	M	i
1,077	18,7	0,472	168,8	1,26
1,237	16,2	0,548	167,0	1,28
1,353	14,9	0,639	156,7	1,36

Bei einer Konzentration p = 1,681 trat oberhalb des Gefrierpunkts eine Abscheidung der roten Kristalle des Phenoladditionsproduktes ein. Die Sättigungskonzentration bei der Gefrierpunktstemperatur ist also $> 1{,}35$ und $\lesssim 1{,}68\,\%$.

Rubidiumsalz des Oximidoketodikhydrinden.
($C_9H_4NO_3Rb$). Mo = 259,5.

p	v	Δ	M	i
0,2021	118	0,104	143,8	1,80
0,4666	52,5	0,220	156,9	1,65
0,7809	31,5	0,345	167,5	1,55
1,098	22,5	0,467	174,0	1,49
1,413	17,5	0,617	169.5	1,53
1,672	14,6	0,759	163,0	1,59
2,121	11,5	1,045	150,2	1,73
2,518	9,74	1,240	150,3	1,73
2,794	8,75	1,357	152,4	1,70
gesättigt etwa 2,8	etwa 0,011	1,360	etwa 152,4	etwa 8,7

Aus einer Lösung von der Konzentration p = 3,446 erfolgte oberhalb des Gefrierpunkts Kristallabscheidung vom roten Rubidiumphenolsalz: $C_9H_4NO_3Rb(C_6H_5OH)_2$. Die gesättigte Lösung zeigte eine Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 1{,}360$. Angenommen, es sei für die gesättigte Lösung M = 152,4, so ergibt sich für die Sättigungskonzentration beim Gefrierpunkt des Phenols

$$p = \frac{M\Delta}{K} = \frac{152{,}4 \cdot 1{,}360}{74{,}0} = 2{,}804.$$

Dimethylaminchlorhydrid. Mo = 81,5.
Präparat von Kahlbaum, über P_2O_5 getrocknet.

p	v	Δ	M	i
0,3350	23,0	0,359	69,1	1,18
0,7000	11,0	0,703	73,7	1,10
1,048	7,35	1,001	77,5	1,05

p	v	Δ	M	i
1,411	5,46	1,320	79,1	1,03
2,380	3,24	2,148	82,0	0,99
3,282	2,35	2,921	83,1	0,98
4,064	1,90	3,642	82,6	0,99
5,375	1,43	4,916	80,9	1,01
6,567	1,17	6,121	79,4	1,03
7,948	0,97	7,705	77,6	1,05
9,309	0,83	9,408	73,2	1,11

Anilinchlorhydrid. Mo = 129,6.

Präparat von Kahlbaum.

p	v	Δ	M	i
0,2497	49,0	0,144	128,3	1,01
0,4194	29,2	0,241	128,8	1,01
0,6263	19,6	0,356	129,2	1,00
0,8989	13,6	0,505	131,7	0,98
1,340	9,14	0,719	137,9	0,94
1,874	6,54	0,941	147,3	0,88
2,382	5,14	1,171	150,5	0,86
2,962	4,32	1,419	154,4	0,84
3,662	3,34	1,708	158,7	0,82
4,243	2,89	1,959	160,3	0,81
4,906	2,50	2,239	162,1	0,80
5,637	2,17	2,547	163,8	0,79
6,379	1,92	2,848	165,7	0,78
7,215	1,70	3,217	166,0	0,78
8,905	1,38	3,916	168,3	0,77
11,510	1,06	4,988	170,8	0,76

Um die erhaltenen Resultate besser übersehen zu können, möge eine graphische Darstellung derselben folgen, wobei die Größe der Molekulardepression in Form der i-Werte als Ordinate, die Größe der molekularen Konzentration durch die Verdünnungsgrade, ausgedrückt durch v, als Abzisse aufgetragen wird (vgl. Tafel X, S. 102).

Aus diesen Molekulardepressionskurven geht zunächst hervor, daß namentlich die Salze schwacher Säuren (Essigsäure,[1]) $k = 10^{-5} \cdot 1.86$;

[1]) Walker u. Aston, J. Lond. Chem. Soc. **67,** 576 (1895); Lundén, Journ. Chem. phys. **5,** 574 (1907).

Oximidodiketohydrinden,[1]) $k = 10^{-6} \cdot 1{,}8$) in stärkeren Verdünnungen eine weit höhere Molekulardepression zeigen als dem Normalwert ($i = 1{,}0$) entspricht. Bei einer Verdünnung $v = 42$ beispielsweise betrug der i-Wert für Natriumacetat etwa 1,75, für Oximidodiketohydrinden-Rubidiumsalz 1,60, für das Kaliumsalz derselben Säure etwa 1,50. Mit wachsender Konzentration streben dann diese Größen zunächst dem Einswert zu. Diese Eigenschaft der Salze schwacher Säuren in stärkeren Verdünnungen abnorm hohe Molekulardepressionen zu zeigen, die mit wachsender Konzentration abnehmen, kann nicht allein der elektrolytischen Dissoziation zugeschrieben werden. Denn das Tetramethylammoniumjodid, das Salz einer starken Base mit einer starken Säure, zeigt bei gleichen Verdünnungen erheblich geringere i-Werte als z. B. das Natriumacetat. So beträgt für Tetramethylammoniumjodid bei der obenerwähnten Verdünnung ($v = 42$) die Größe von i nur 1,40. Auch Riesenfelds Versuche[2]) sprechen dafür, daß selbst starke Elektrolyte wie Jodkalium in Phenol schwach dissoziiert sind. Es ist daher anzunehmen, daß die hohen i-Werte bei Salzen von schwachen Säuren bei starken Verdünnungen in erster Linie auf einem Vorgang beruhen, der der Hydrolyse analog ist, also auf einer „Phenolyse". Walden und Centnerszwer[3]) hatten ähnliche Ergebnisse bei Siedepunktsbestimmungen des leicht hydrolisierbaren Ferrichlorids in Pyridin und nahmen hier ebenfalls eine „Hydrolyse" an. Bruni und Manuelli[4]) wiesen die „Hydrolyse" des Antimontrichlorids durch Acetamid und Formamid nach.

Während nun die Kurve des Natriumacetats bei steigender Konzentration einen stetigen Fall der Molekulardepression zeigt, sodaß gesättigte Lösungen (v etwa = 2) annähernd normale Werte geben, lassen die Kurven der beiden Salze des Oximidodiketohydrinden eine bemerkenswerte Abweichung erkennen. Die Molekulardepression fällt mit wachsender Konzentration bis zu einem Minimum; steigt dann aber bei noch höherer Konzentration wieder an, bis die Lösung nahezu gesättigt ist. Der Wiederanstieg der Molekulardepression ist in beiden Fällen ein sehr beträchtlicher. Auch die Kurve des Dimethylaminchlorhydrids, weniger ausgeprägt die des Tetramethylammoniumjodids, zeigen bei hohen Konzentrationen diese Erscheinung. Es ist anzunehmen, daß dieser Wiederanstieg der Molekular-

[1]) Barth, loc. cit. S. 66.
[2]) loc. cit. S. 352.
[3]) Walden u. Centnerszwer, Z. phys. Chem. **55**, 332 (1906).
[4]) Bruni u. Manuelli, Z. Elektrochem. **11**, 554 (1905).

depression bei konzentrierten Lösungen mit einem der Hydratation analogen Vorgang, also mit einer „Phenolatation" in Zusammenhang steht. Daß die Hydratation einen erheblichen Einfluß auf die Gefrierpunktserniedrigung bez. die Siedepunktserhöhung, und zwar im oben angedeuteten Sinne, hat, wurde durch ausgedehnte Untersuchungen, namentlich durch Jones[1]) und seine Mitarbeiter, insbesondere Getmann,[2]) ferner durch Biltz[3]) und durch Smits[4]) klargestellt. Wie diese Autoren, ebenso auch Walden und Centnerszwer[5]) übereinstimmend annehmen, wird durch den Vorgang der Hydratation oder, allgemeiner ausgedrückt, durch die „Solvatation"[6]) infolge der teilweise eintretenden Verbindung der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel die aktive Masse des Lösungsmittels verringert. Dies ist von gleichem Einfluß wie eine Verminderung des Volumens des Lösungsmittels. Die Konzentration der Lösung ist also in der Tat größer, als die Berechnung von p aus der gelösten Salzmenge und der Menge des Lösungsmittels ergibt, und zwar um die Flüssigkeitsmenge größer, die von der gelösten Substanz gebunden worden ist. Da $\Delta = \frac{Kp}{M}$ ist, muß bei Verminderung der aktiven Masse des Lösungsmittels, also bei einer Vergrößerung von p auch die abgelesene Gefrierpunktserniedrigung Δ, folglich auch der i-Wert, abnorm hoch erscheinen. Diese Beobachtungen und Schlußfolgerungen stimmen mit der Anschauung von Arrhenius[7]) überein, daß die Abweichungen der Salzlösungen von dem van't Hoffschen Gesetz durch eine Anziehung zwischen den Molekülen des gelösten Körpers und des Lösungsmittels zu erklären seien, indem durch eine derartige Anziehung ihre Trennung erschwert, d. h. die Dampfspannung erniedrigt und die Gefrierpunktserniedrigung vergrößert würde.

Der Einfluß der Solvatation auf die Molekulardepression macht sich nun aber bei konzentrierten Lösungen viel mehr geltend als bei verdünnten Lösungen, da bei letzteren die absolute Masse des Lösungsmittels derart überwiegt, daß eine Verringerung der aktiven Masse derselben praktisch nicht in Betracht kommt. Die Größe der Solvatation läßt sich, wie Jones und Getman, ferner auch Walden

---

[1]) Jones, Am. Chem. J. **23,** 89 und 512 (1900).
[2]) Jones u. Getman, Z. phys. Chem. **46,** 244 (1903); **49,** 385 (1904).
[3]) Biltz, Z. phys. Chem. **40,** 185 (1902).
[4]) Smits, Z. phys. Chem. **39,** 385 (1901); **51,** 33 (1905).
[5]) loc. cit. S. 338—341.
[6]) Walden u. Centnerszwer, loc. cit. S. 338.
[7]) Arrhenius, Z. phys. Chem. **2,** 500 (1888).

Centnerszwer zeigten, berechnen; für Nichtelektrolyte ergibt sich dabei, daß die Beziehung zwischen i und v durch eine Hyperbel ausgedrückt ist, in welcher der Wert von i mit wachsender Verdünnung sich asymptotisch der Einheit nähert. Bei Elektolyten dagegen, die Neigung zur Solvatation haben, muß der Verlauf der Kurve komplizierter sein. Die resultierende Kurve setzt sich aus der bei höherer Konzentration abfallenden Dissoziations- und Hydrolysenkurve einerseits, andrerseits aus der bei höherer Konzentration ansteigenden Solvatationskurve zusammen. Die Resultante muß also ein Minimum aufweisen, und zwar an dem Punkte, bei dem die mit steigender Konzentration wachsende Hydrat- bez. Phenolatbildung gerade der sich vermindernden Dissoziation und Hydrolyse bez. Phenolyse das Gleichgewicht hält. Dementsprechend zeigten die meisten von Jones und Getman untersuchten Substanzen in konzentrierten wässrigen Lösungen ein Minimum der Gefrierpunktskurve; ebenso beobachteten Biltz nnd Smits ein Minimum in den molekularen Siedepunkserhöhungen bei wässrigen Salzlösungen. Walden und Centnerszwer bei Silbernitrat in Pyridin[1]) sowie bei Kaliumjodid in flüssigem Schwefeldioxyd.[2]) Daß in letzterem Falle in der Tat eine Assoziation des gelösten Salzes mit SO_2 stattfindet, konnten Walden und Centnerszwer durch die Isolierung einer festen Verbindung $KJ \cdot SO_2$ belegen. Auch bei den beiden kryoskopisch untersuchten Salzen des Oximidodiketohydrinden gelang es, ein Additionsprodukt des betreffenden Alkalisalzes mit Phenol in Form roter Kristalle zu isolieren (vgl. 1. Teil der Arbeit S. 40). Die Phenoladditionstendenz der Alkalisalze des Oximidodiketohydrinden nimmt (ebenso wie die Löslichkeit in Phenol) mit steigendem Atomgewicht bez. mit Zunahme des positiven Charakters des Metalls zu. Das Lithiumsalz ist sehr wenig in Phenol löslich und bildet überhaupt kein beständiges Additionsprodukt. Am beständigsten dagegen sind das Rubidium- und Cäsiumphenolsalz, die beide 2 Moleküle Phenol enthalten. Das Natrium- und Kaliumsalz stehen zwischen beiden Extremen. Aus der größeren Neigung zur Phenolatation erklärt es sich wohl, daß beim Rubidiumsalz das Minimum weiter von der Abzissenachse entfernt liegt als beim Kaliumsalz.

Betrachten wir schließlich die Kurve des Anilinchlorhydrids, des Salzes einer starken Säure mit einer sehr schwachen Base,

[1]) loc. cit. S. 331 u. 336.

[2]) Walden u. Centnerszwer, Z. phys. Chem. **39**, 578 (1901); **55**, 338 (1906).

(Anilin $k = 10^{-10} \cdot 4{,}6$)[1]), so tritt uns eine weitere Eigentümlichkeit entgegen. Die Molekulardepression entspricht hier in verdünnten Lösungen dem Normalwert; bei höhern Konzentrationen dagegen fällt der i-Wert andauernd, bis er bei $v = 1$ etwa 0,75 beträgt. Es ist das Nächstliegende, diese Erscheinung durch die Annahme einer partiellen Polymerisation der Salzmolekeln oder einer „Autokomplexbildung“[2]) zu erklären, also einer Vereinigung der gelösten Moleküle untereinander. Das Verhalten des Anilinchlorhydrids in bezug auf die Molekulardepression ist dem Verhalten der organischen Säuren und der Kohlenwasserstoffe in Phenol analog, während das Anilin selbst in Phenol nach Paternó eine mit der Konzentration steigende Molekulardepression gibt. Beim Anilinchlorhydrid scheint demnach der stark negative Teil des Moleküls so vorwiegend im Sinne einer Polymerisation sich geltend zu machen, daß der Einfluß des sehr schwach positiven Anilins in der Richtung einer Phenolatation nicht zum Ausdruck gelangt. Beim Dimethylaminchlorhydrid macht sich dagegen der Einfluß des negativen Teils im Sinne einer Polymerisation weniger, die Wirksamkeit der stärkeren Base (Dimethylamin $k = 10^{-4} \cdot 7{,}4$)[3]) im Sinne einer Phenolatbildung deutlicher bemerkbar. Es erinnert dieses Verhalten an die Untersuchungsergebnisse Robertsons[4]) bei Estern, bei denen offenbar auch zwei Einflüsse in Betracht kommen, einesteils die Polymerisation, anderenteils die Phenolatation. Erstere überwiegt bei den Estern von Säuren mit einer langen Kohlenwasserstoffkette, letztere bei Estern mit mehr als einer Carbox-alkylgruppe. Die monobasischen Ester, die zwischen beiden genannten Gruppen stehen, zeigen deutlich die Superposition dieser beiden Einflüsse, indem sich hier ein Minimum der Molekulardepression konstatieren läßt.

Bei der Deutung der Resultate kryoskopischer oder ebullioskopischer Untersuchungen von Salzlösungen hat man demnach mit einer ganzen Reihe von Faktoren zu rechnen. Dies gilt nicht bloß für wässrige Lösungen, sondern auch für „indifferentere“ Lösungsmittel, bei denen die elektrolytische Dissoziation eine erheblich geringere Rolle spielt als beim Wasser. Es kommen die Hydrolyse oder analoge Vorgänge, im speziellen Falle also die „Phenolyse“, in Betracht;

---

[1]) Walker u. Aston, J. Lond. Chem. Soc. **67**, 576 [1895]; Lundén, Journ. Chem. phys. **5**, 574 [1907].

[2]) Biltz, loc. cit., S. 217.

[3]) Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 297 [1894].

[4]) Robertson, J. Lond. Chem. Soc. Transact. **87**, S. 1575, 1579, 1583 [1905].

letztere vor allem bei Salzen schwacher Säuren und namentlich bei stärkeren Verdünnungen bemerkbar; ferner die Solvatation oder „Phenolatation", d. i. die Assoziation oder Addition der gelösten Salze mit dem Lösungsmittel; besonders von Einfluß bei stärkeren Konzentrationen im Sinne einer Erhöhung der Molekulardepression und nur bei Salzen bemerkbar, die eine ausgesprochene Neigung zur Phenolatbildung haben; schließlich die Autokomplexbildung oder Polymerisation, d. i. das Zusammentreten mehrerer Moleküle des gelösten Salzes zu einem größeren Komplex, eine Erscheinung, die mit einer Erniedrigung der Molekulardepression verbunden ist. Man hat es also, wenn verschiedene dieser Einflüsse bei ein und derselben Salzlösung tätig sind, mit einem verwickelten System von Kräften zu tun; und es wird nicht immer leicht sein, die resultierende Kurve zu analysieren.

Trotz aller dieser Abweichungen kann man in vielen Fällen Phenol zu kryoskopischen Untersuchungen benutzen, zumal wenn es nur darauf ankommt, festzustellen, ob sich das betreffende Salz in diesem Lösungsmittel monomolekular oder polymolekular verhält. Es ist dabei von Vorteil, daß beim Phenol die elektrolytische Dissoziation keine so große Rolle spielt. So ergaben sich für die bei kryoskopischen Untersuchungen häufig benutzten Verdünnungen $v = 10$ und $v = 5$, ferner für $v = 3$ folgende Resultate für i:

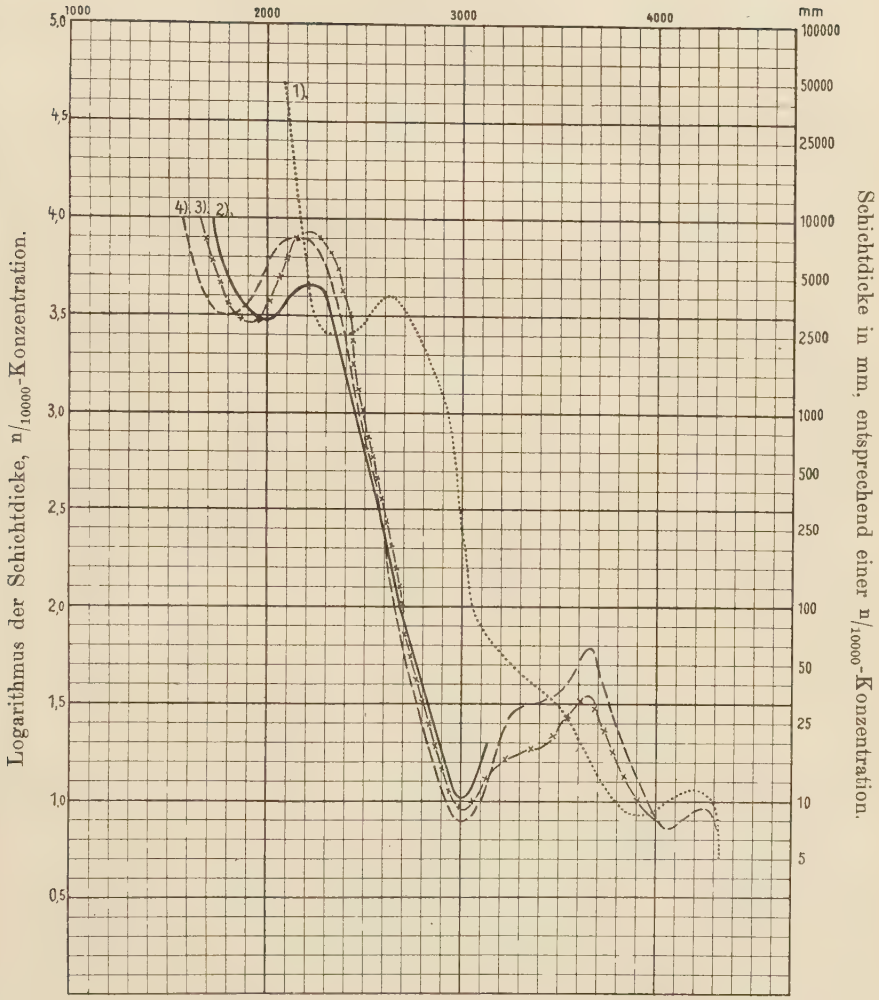
	$v = 10$	$v = 5$	$v = 3$
	i =	i =	i =
Natriumacetat	1,30	1,16	1,08
Tetramethylammoniumjodid	1,20	1,11	1,06
Dimethylaminchlorhydrid	1,08	1,02	0,99
Anilinchlorhydrid	0,93	0,85	0,82

Es ist aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, daß das Verhalten von Natriumacetat, Tetramethylammoniumjodid und Dimethylaminchlorhydrid als monomolekular zu bezeichnen ist, während sich beim Anilinchlorhydrid eine partielle Polymerisation bemerkbar macht.

Tafel I.

Oximidodiketohydrinden.

Schwingungszahlen.

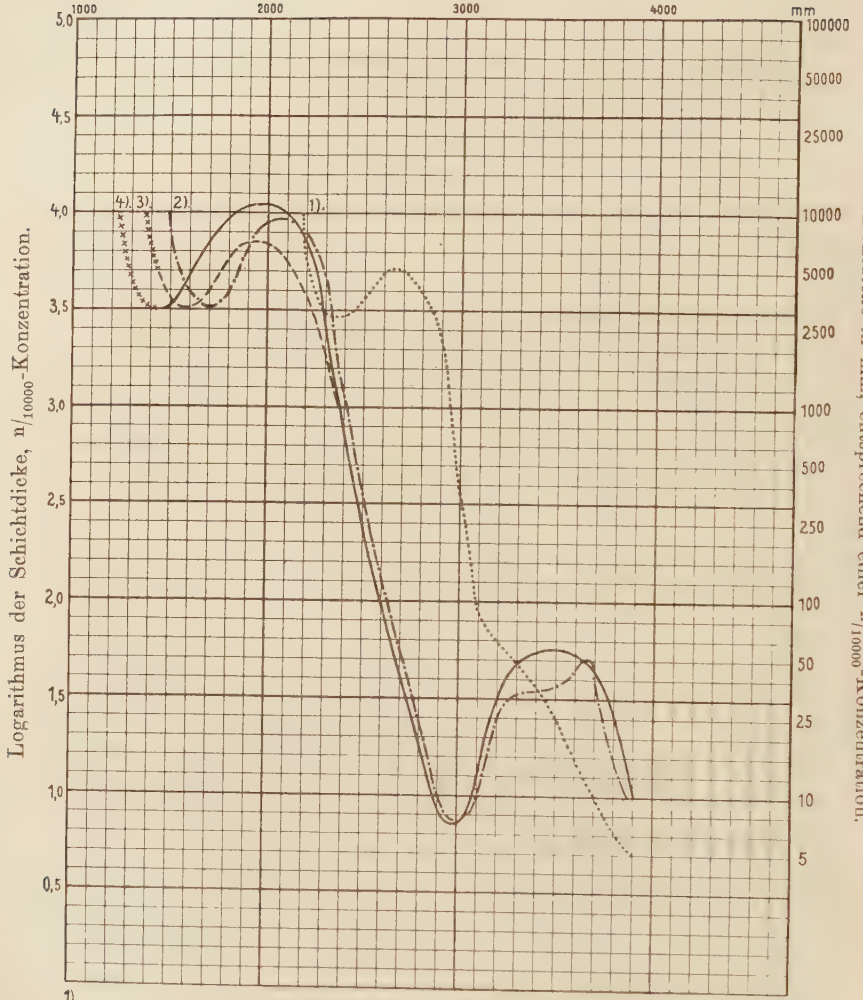


1). ..... Oximidodiketohydringen in Alkohol (gelbe Lösung).
2). ——— Rubidiumsalz in Phenol-Benzol (rote Lösung).
3). —x—x—x—x— Kaliumsalz in Wasser } mit Überschuß { (rotviolette Lösung).
4). — — — — — Kaliumsalz in Methylalkohol } der Base { (violette Lösung).

Tafel II.

Oximidodiketohydriuden.

Schwingungszahlen.

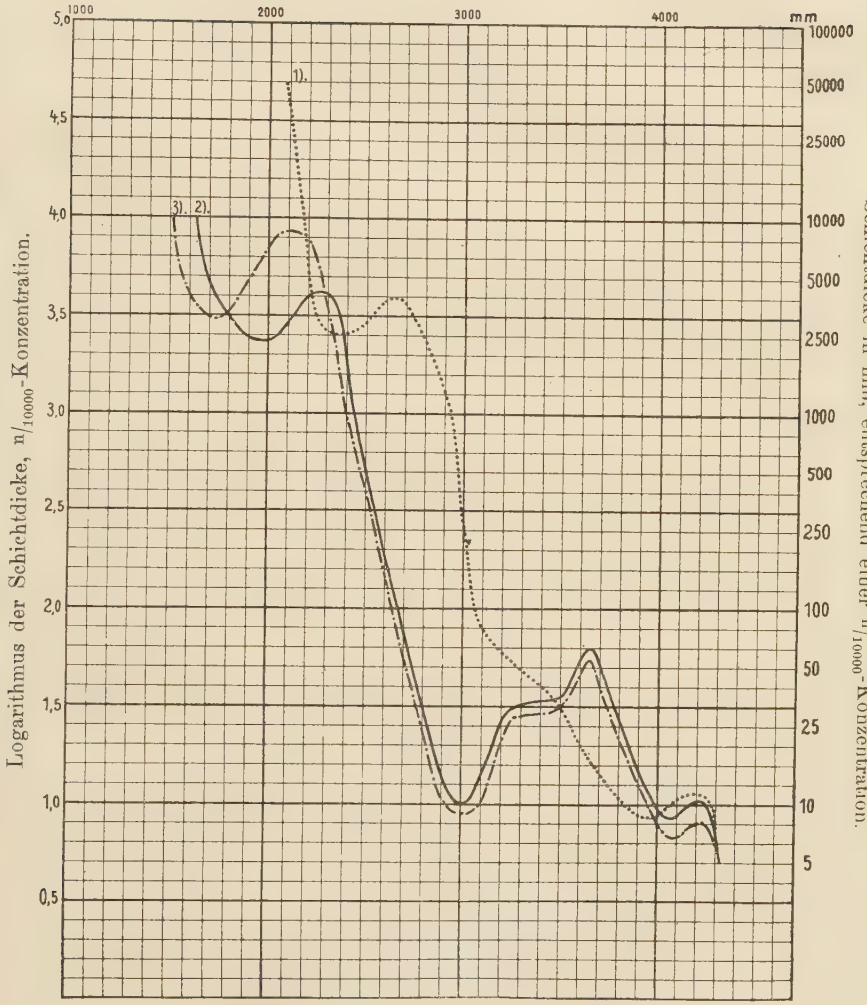


1). ..... Oximidodiketohydrinden in Essigester (gelbe Lösung).
2). —·—·—·— Tetrapropylammonsalz in Amylalkohol (blaue Lösung).
3). — — — — Tetrapropylammonsalz in Chloroform (grüne Lösung).
4). ———— Tetrapropylammonsalz in Aceton bez. Essigester (grüne Lösung).
xxxxxxxxxxxxxx Ergänzung der Kurve durch graphische Extrapolation.

Tafel III.

Oximidodiketohydrinden.

Schwingungszahlen.



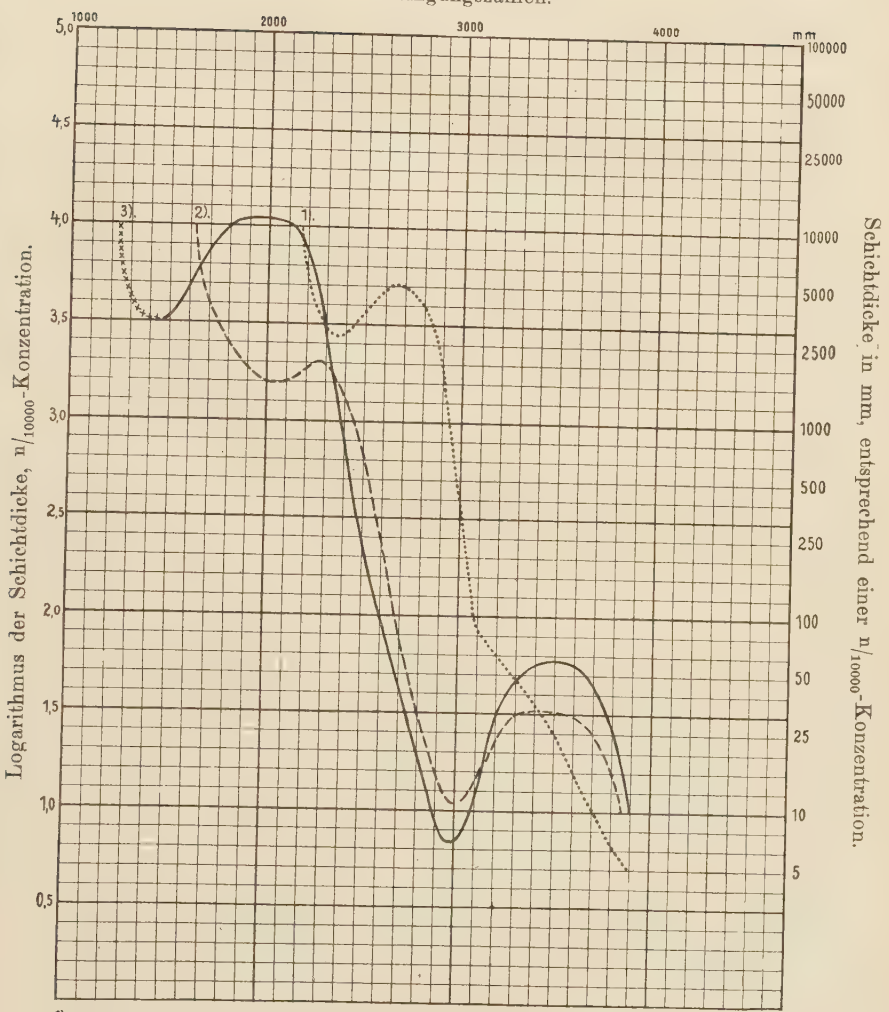
1). ..... Oximidodiketohydrinden in Alkohol (gelbe Lösung).
2). ——— Lithiumsalz in Alkohol mit Überschuß der Base (rote Lösung).
3). —·—·— Tetrapropylammonsalz in Alkohol (blaue Lösung).

Tafel IV.

Oximidodiketohydrinden.

Tafel V.

Oximidodiketohydrinden.

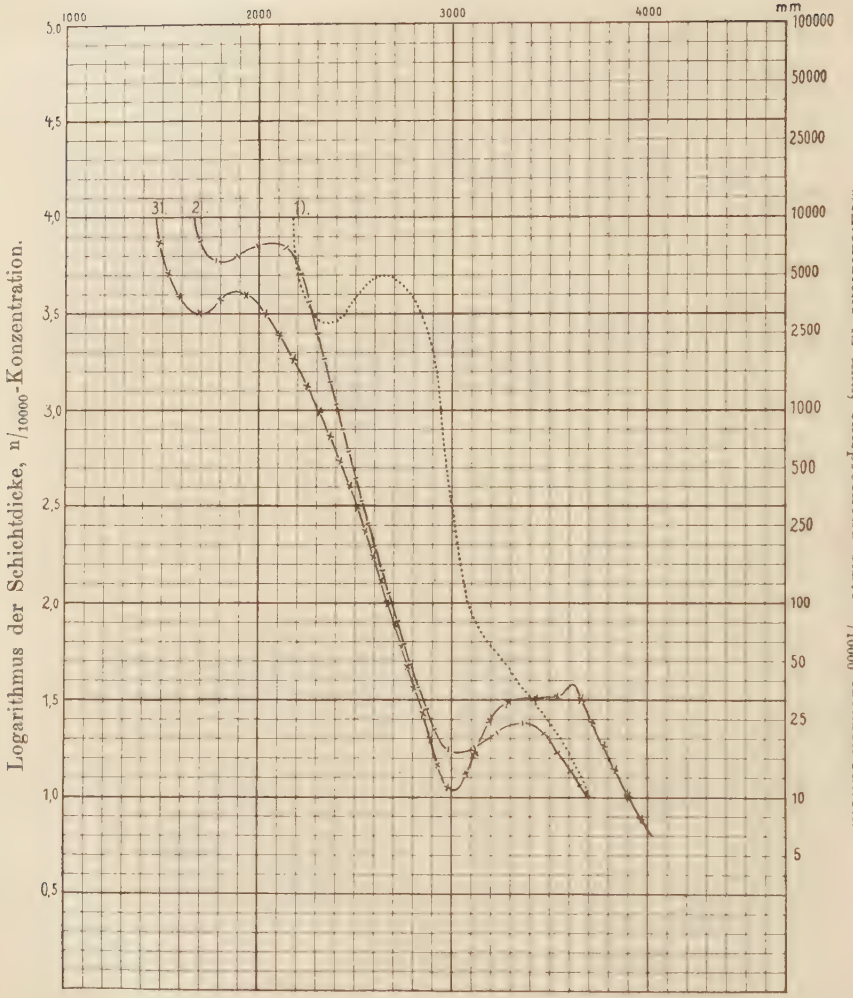


1). ..... Oximidodiketohydrinden in Essigester (gelbe Lösung).
2). — — — — Dipropylaminsalz in Essigester mit Überschuß der Base (rote Lösung).
3). ———— Tetrapropylammonsalz in Aceton bez. Essigester (grüne Lösung).
xxxxxxxxxxxxxxxxx Ergänzung der Kurve durch graphische Extrapolation.

Tafel VI.

Oximidodiketohydrinden.

Schwingungszahlen.



Logarithmus der Schichtdicke, $n/_{10000}$-Konzentration.

Schichtdicke in mm, entsprechend einer $n/_{10000}$-Konzentration.

1). ····· Oximidodiketohydrinden in Essigester (gelbe Lösung).

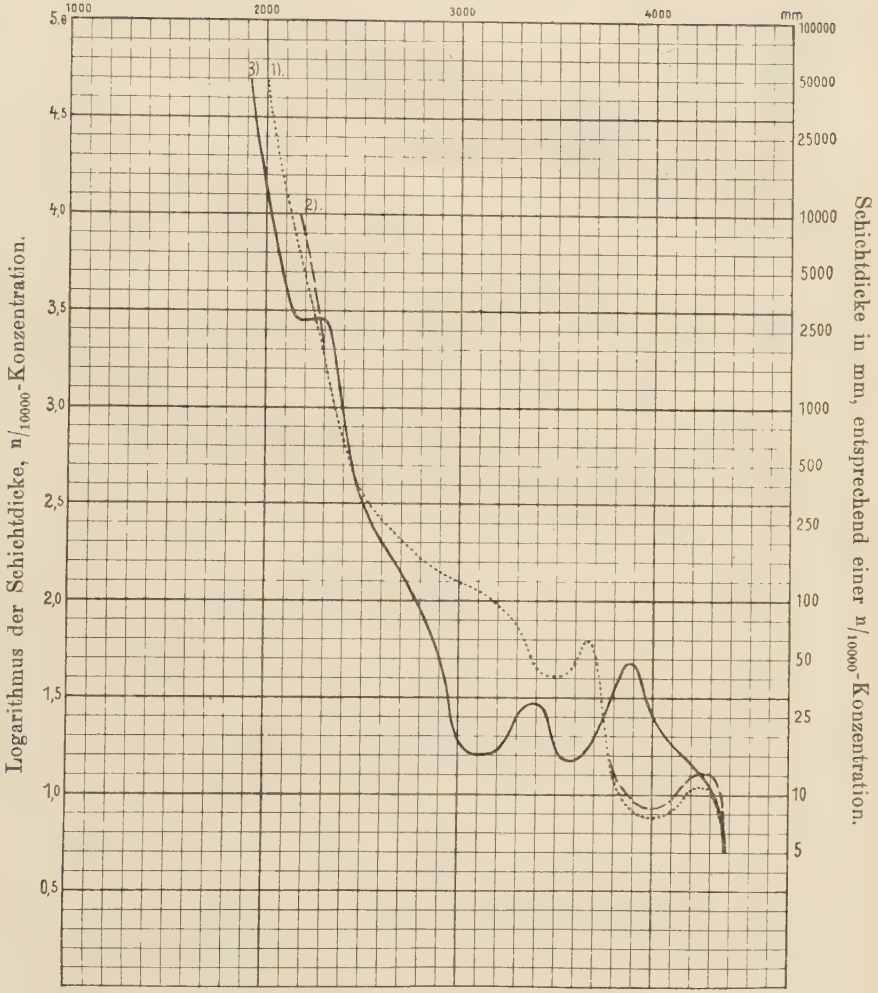
2). —·—·—·— Saures Cäsiumsalz in Methylalkohol (Lösung braunrot bez. gelbgrün).

3). —×—×—×— Oximidodiketohydrinden in Piperidin (Lösung grün bez. braunrot).

Tafel VII.

Äthylisatoxim.

Schwingungszahlen.

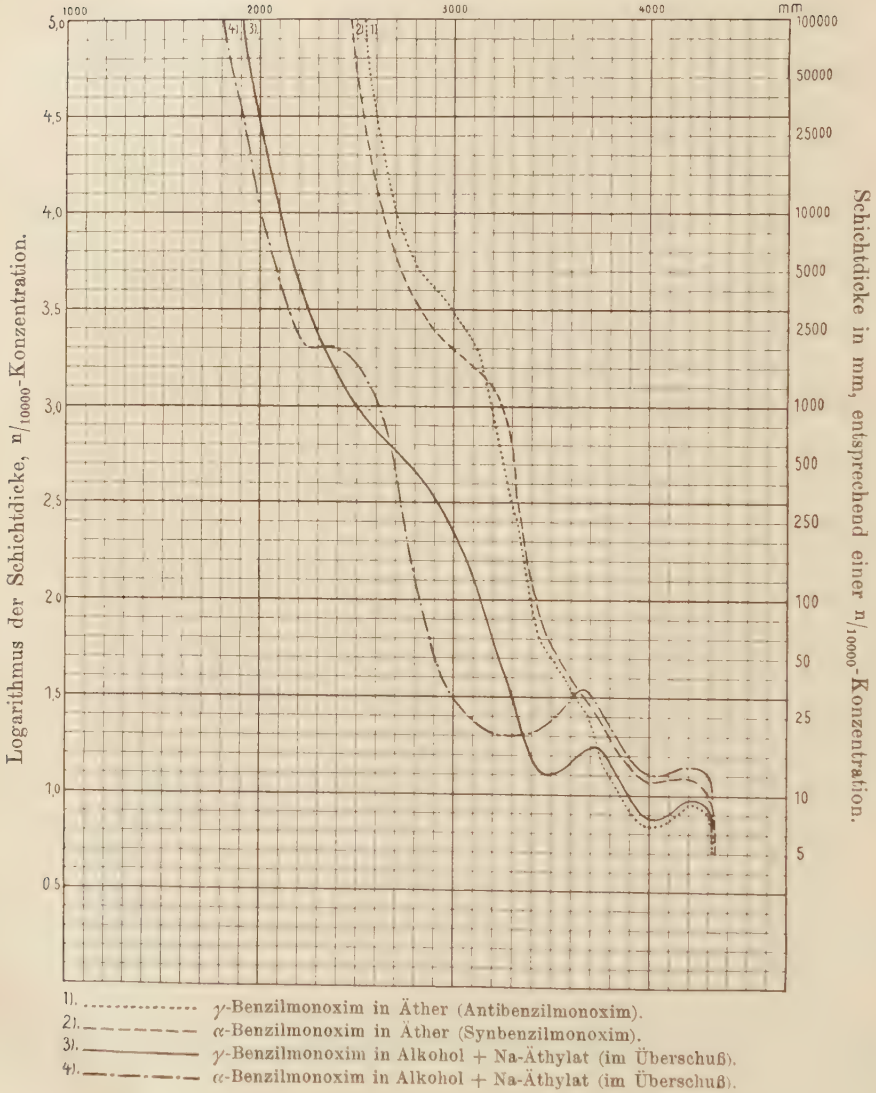


1). ..... Äthylisatoxim in Alkohol.
2). — — — — — Äthylisatoxim in Alkohol + 20 Mol. HCl.
3). _____ Äthylisatoxim in Alkohol + Kaliumäthylat (im Überschuß).

Tafel VIII.

Benzilmonoxime.

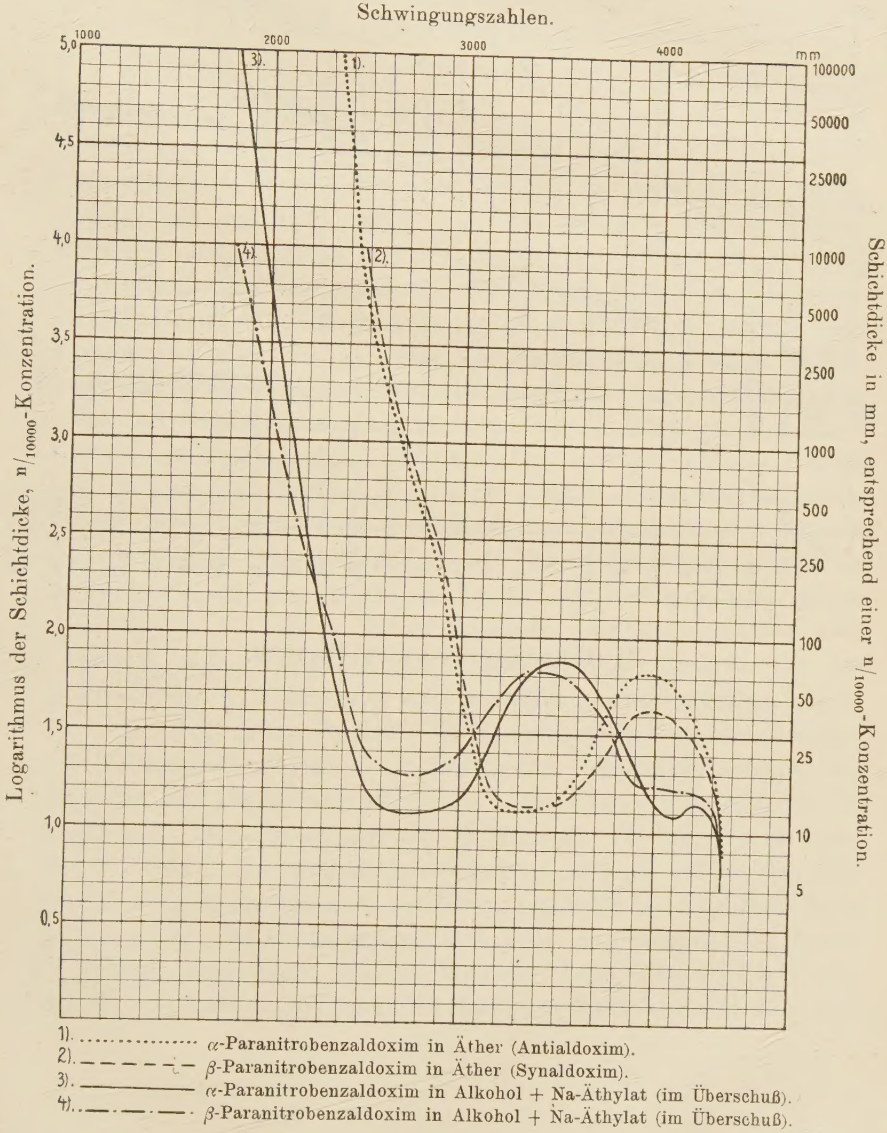
Schwingungszahlen.



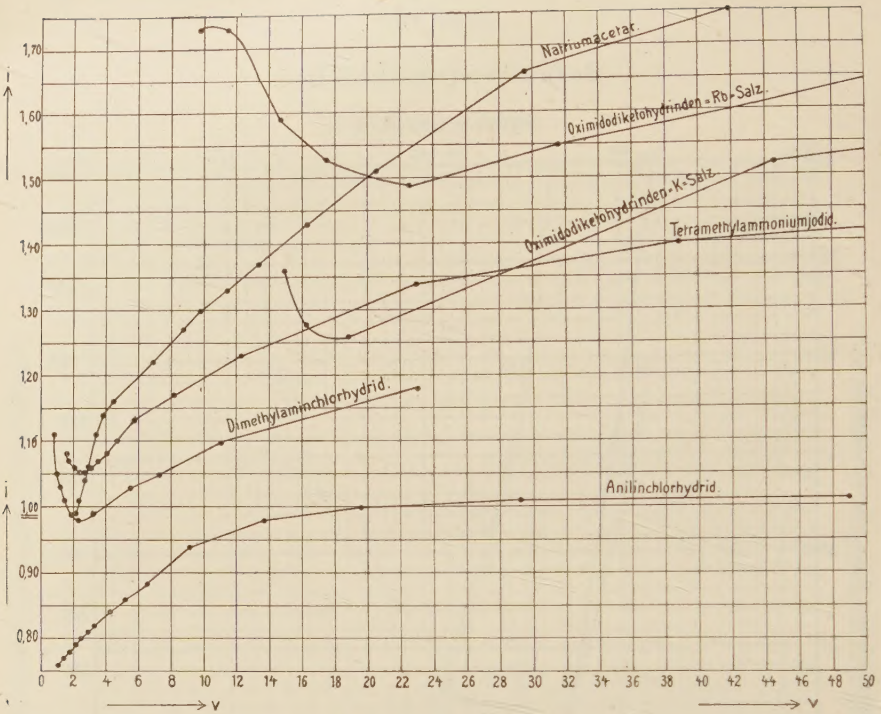
1). ..... γ-Benzilmonoxim in Äther (Antibenzilmonoxim).
2). – – – – α-Benzilmonoxim in Äther (Synbenzilmonoxim).
3). ——— γ-Benzilmonoxim in Alkohol + Na-Äthylat (im Überschuß).
4). —·—·— α-Benzilmonoxim in Alkohol + Na-Äthylat (im Überschuß).

Tafel IX.

Paranitrobenzaldoxime.



Tafel X.



Molekulargrößen in Phenol.

Lebenslauf.

Ich, Curt Bernhard Hartung, evangelischer Konfession, wurde am 21. April 1868 in Schandau geboren als Sohn des Bürgermeisters und Rechtsanwalts Hugo Ernst Hartung. Nach Besuch des Gymnasiums zu Dresden-Neustadt und der Fürstenschule zu Meißen studierte ich von 1887—1892 an der Universität Leipzig Medizin und erwarb im letztgenannten Jahre die Approbation als Arzt und den medizinischen Doktortitel (mit einer Dissertation über das Thema: „Einiges über den Chemismus des Magensaftes bei akuten und chronischen Dyspepsien"). 1893 war ich Assistent an einer Privat-Frauenklinik in Dresden, 1894—1896 an der Universitäts-Kinderklinik und Poliklinik zu Leipzig (unter den Professoren Heubner, Soltmann, Tillmanns). In dieser Zeit schrieb ich die Arbeit: „Die Serumexantheme bei Diphtherie" (Jahrb. für Kinderheilkunde, Bd. 42, 1896). 1896—1908 war ich als praktischer Arzt und Kinderarzt in Leipzig tätig. Nachdem ich der Militärpflicht (1887) als Einjährig-Freiwilliger, (1892) als Einjährig-Freiwilliger Arzt genügt und (1900) an einem Militärärztlichen Fortbildungskursus teilgenommen hatte, wurde ich (1900) Stabsarzt der Reserve. In den Jahren 1900—1902 arbeitete ich außerdem am hygienischen Institut der Universität (unter Professor F. Hofmann) in einzelnen Gebieten der Nahrungsmittelchemie. Publikationen: „Zusammensetzung und Nährwert der Backhausmilch" (Jahrb. für Kinderheilkunde, Bd. 55, 1902) und „Der Eisengehalt des Hühnereies" (Zeitschr. f. Biologie, Bd. 63, 1902). Im Sommersemester 1906 begann ich an der Universität Leipzig das Studium der Chemie und machte im Januar 1908 das chemische Verbandsexamen. Ich hörte Vorlesungen der Herren Professoren Hantzsch, Stobbe, Rassow, Ley, Luther, Le Blanc, Wiener, Pfeffer, Correns, Nathanson, Zirkel und O. Fischer.